UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA

**SOBRE AS INTERAÇÕES ELETRÔNICAS EM ALGUMAS
CICLANONAS E EM 2-CICLOPENTENONA, SUBSTITUÍDAS EM α POR UM ÁTOMO DE ENXOFRE**

ISABEL C. COELHO CALEGÃO

Tese de Doutorado

São Paulo

1980

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

INSTITUTO DE QUÍMICA

SOBRE AS INTERAÇÕES ELETRÔNICAS EM ALGUMAS CICLANONAS E EM
2-CICLOPENTENONA, SUBSTITUÍDAS EM α POR UM ÁTOMO DE ENXOFRE

ISABEL C. COELHO CALEGÃO

Tese de Doutorado

ORIENTADA pela

Profa. Dra. BLANKA WLADISLAW

São Paulo

1980

A meus pais.

Ao

Arlindo

e

Klaus

À Profa. Dra.

BLANKA WLADISLAW

minha profunda gratidão pela orientação
segura, apoio constante e interesse
se dispensados à execução desta tese.

Agradeço

Ao Prof. Dr. Paulo Roberto Olivato pela execução dos espectros no infravermelho.

Ao Prof. Dr. Hans Viertler pela colaboração e doação de uma de suas amostras.

Ao Prof. Dr. Roberto Rittner pela colaboração na realização deste trabalho.

À Dra. Liliana Marzorati pelas sugestões, amizade e dedicação especial na revisão do manuscrito.

Aos Srs. José Neiva, Laerte V. da Silva e Sebastião Edgard S. Leite pela eficiente colaboração técnica.

À Sra. Nazira P.M. Mattar pela dedicação com que executou os serviços datilográficos.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo pelas bolsas concedidas.

I N D I C E

Pág.

INTRODUÇÃO

CAPÍTULO I	- INTERAÇÕES ELETRÔNICAS ENTRE O ÁTOMO DE ENXOFRE E GRUPO CARBONILA EM COMPOSTOS CARBONÍLICOS β -TIA-SUBSTITUÍDOS	02
A	- Histórico	02
1-	No estado fundamental	02
2-	No estado excitado	09
B	- Basicidade relativa de ciclanonas substituídas em α por um átomo de enxofre: Apresentação e discussão dos resultados	21
CAPÍTULO II	- INTERAÇÕES ELETRÔNICAS EM COMPOSTOS CONTENDO O ÁTOMO DE ENXOFRE LIGADO A UM SISTEMA INSATURADO	32
A	- Histórico : Interações eletrônicas em tioéteres vinílicos e arílicos	32

B - Interações eletrônicas em 2-etil tio-2-ciclopentenona: Apresenta- ção e discussão dos resultados.....	49
CAPÍTULO III - APRESENTAÇÃO DE SÍNTESES	61
CAPÍTULO IV - PARTE EXPERIMENTAL	66
A - Instrumentos	66
B - Medidas no ultravioleta	67
C - Medidas de basicidade por res- sonância magnética nuclear	67
1- Notações	67
2- Preparação de amostras do sis- tema ternário: doador-acceptor de próton-tetracloreto de car- bono	68
3- Descrição geral do método em- pregado nas identificações e medidas dos deslocamentos quí- micos do próton hidroxílico do p-clorofenol	69
4- Análise estatística dos dados experimentais	70
5- Determinação do deslocamento químico do próton-hidroxílico do p-clorofenol em sistema ter	

nário: doador-aceptor de pr $\bar{o}$ - ton-tetracloreto de carbono.....	71
a) Determinação de $\Delta\nu'$	71
6- Determinação da constante de associação pelo emprego do m $\bar{e}$ todo de Mathur e col.	72
7- Experiências realizadas	73
Experiência n $^{\circ}$ 1	
Deslocamento da ponte de hi- drogênio e constante de associa- ção do sistema: p-clorofenol- 2-mercaptociclopentanona (VII) em tetracloreto de carbono	73
Experiência n $^{\circ}$ 2	
Deslocamento da ponte de hi- drogênio e constante de associa- ção do sistema: p-clorofenol- 2-metiltiociclopentanona (XXV), em tetracloreto de carbono	74
Experiência n $^{\circ}$ 3	
Deslocamento da ponte de hi- drogênio e constante de associa- ção do sistema: p-clorofenol- 2-etiltiociclopentanona (III), em tetracloreto de carbono	76

Experiência nº 4

Deslocamento da ponte de hidrogênio e constante de associação do sistema: p-clorofenol-2-n-propilciclopentanona (XXVII), em tetracloreto de carbono 78

Experiência nº 5

Deslocamento da ponte de hidrogênio e constante de associação do sistema: p-clorofenol-cânfora (XXVIII), em tetracloreto de carbono 80

Experiência nº 6

Deslocamento da ponte de hidrogênio e constante de associação do sistema: p-clorofenol-2-etilcânfora (XXIX), em tetracloreto de carbono 82

Experiência nº 7

Deslocamento da ponte de hidrogênio e constante de associação do sistema: p-clorofenol-2-metiltiocânfora (VI), em tetracloreto de carbono 84

Experiência nº 8

Deslocamento da ponte de hidrogênio e constante de associação do sistema: p-clorofenol-2-ciclopentenona (LXVI), em tetracloreto de carbono	86
--	----

Experiência nº 9

Deslocamento da ponte de hidrogênio e constante de associação do sistema: p-clorofenol-2-etiltio-2-ciclopentenona (LXV), em tetracloreto de carbono.....	88
--	----

D - Compostos	90
---------------------	----

1- Solventes e reagentes não purificados	90
--	----

2- Reagentes por nós purificados ..	92
-------------------------------------	----

E - Sínteses	93
--------------------	----

1- 2-Mercaptociclopentanona (VII) .	93
-------------------------------------	----

2- 2-Metiltiociclopentanona (XXV) .	94
-------------------------------------	----

3- 2-Etiltiociclopentanona (III) ..	95
-------------------------------------	----

4- 2-Etiltio-2-ciclopentenona (LXV) .	96
---------------------------------------	----

5- 2-n-Propilciclopentanona (XXVII) .	98
---------------------------------------	----

	Pág.
6- Etiltiociclopentano (LXXI) ..	99
7- Ciclopentanotiol (LXX)	100
8- 2-Ciclopentenona (LXVI)	101
9- 1-Eiltiociclopenteno (LXIX) ..	103
10- 2-Etilcânfora (XXIX)	104
SUMÁRIO	106
SUMMARY	109
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	112

INTRODUÇÃO

A presente tese faz parte de investigações do grupo dirigido pela Profa. Wladislaw sobre as interações eletrônicas entre o átomo de enxofre e grupo carbonila, separados por um grupo metilena.

Resultados anteriormente obtidos esclareceram a diminuição de frequência do grupo carbonila ocorrente nestes compostos. No entanto, a causa da diminuição de basicidade, do mesmo grupo, ficou ainda bastante obscura.

O presente trabalho, traz uma nova contribuição a este estudo, procurando interpretar esta diminuição de basicidade em termos de sua dependência da conformação. Por esta razão, além do estudo das cetonas cíclicas contendo enxofre em posição α de diferentes conformações, é também investigada, no presente trabalho, a cetona correspondente α, β -insaturada, de conformação plana. Neste último composto, além da medida de basicidade, outras medidas foram efetuadas com a finalidade de obter alguma indicação sobre a possível participação, nestas interações, dos orbitais 3d vazios do enxofre.

CAPÍTULO I

INTERAÇÕES ELETRÔNICAS ENTRE O ÁTOMO DE ENXOFRE E GRUPO CARBONILA EM COMPOSTOS CARBONÍLICOS β -TIA-SUBSTITUÍDOS.A - Histórico1 - No estado fundamental

Em 1962, Bergson e Delin¹, observaram que a etiltioacetona, além de apresentar uma perturbação da banda $n \longrightarrow \pi^*$ (vide pag. 10) mostrava uma diminuição da frequência de estiramento da carbonila, em comparação com a cetona não substituída correspondente. Este fato foi por eles atribuído, na base do estudo da influência de solventes, a uma diminuição da constante de força da carbonila. Entretanto, os autores não deram qualquer interpretação a estes dados experimentais.

A partir de 1971 têm sido relatados na literatura os resultados de investigações de interações entre enxofre e grupo carbonila, separados por um grupo metilênico, por Wladislaw e col., tanto no estado fundamental como excitado.

Inicialmente, Wladislaw, Viertler e Demant², ao estudarem a interação entre enxofre e carbonila em α -alquiltio-tioésteres (vide pag. 14), observaram que também nestes compostos

ocorre um deslocamento da banda de carbonila para frequências menores. Os autores verificaram que esta diminuição de frequência persiste em vários solventes e concluíram que ela é causada pela diminuição da constante de força do grupo carbonila.

No mesmo ano, Wladislaw, Rittner e Viertler³, observaram também a diminuição de frequência da carbonila em outros compostos carbonílicos α -alquiltio-substituídos, tais como α -etiltilio-acetaldeído, -acetona, -acetato de etila e -N,N-dimetilacetamida. Os autores acharam que a modificação das frequências do grupo carbonila nestes compostos, em comparação com os compostos correspondentes não substituídos, deveria conduzir a uma modificação de basicidade do mesmo grupo. As medidas relativas de basicidade foram efetuadas pelo emprego de dois doadores de prótons diferentes, fenilacetileno e fenol, e de duas técnicas distintas, espectroscopias no infravermelho e ressonância magnética nuclear. Entretanto, os resultados obtidos foram bastante surpreendentes, uma vez que os α -alquiltio-derivados, nos quais a diminuição de frequência da carbonila tinha sido observada, mostraram uma diminuição de basicidade em comparação com os compostos não substituídos correspondentes. Wladislaw e colab. consideraram estes resultados anômalos, pois acharam que se a diminuição de frequência fosse devida à diminuição da constante de força da carbonila, ela deveria ser acompanhada por um aumento da polarização do mesmo grupo e, portanto, um aumento de basicidade. Em vista disso, os autores aventaram a hipótese de que a diminuição de basicidade poderia se originar do impedimento estérico para a associação com doadores de prótons, devido à introdução do grupo alquiltio volumoso e, por

outro lado, o deslocamento observado da banda de carbonila poderia ser causado por perturbações mecânicas que resultariam da substituição do grupo β -metilênico pelo átomo de enxofre.

Entretanto, num trabalho posterior, Wladislaw e col.⁴, ao estenderem seus estudos aos cetotioéteres endocíclicos (I), nos quais haveria condição estérica mais favorável para formação de pontes de hidrogênio, verificaram, também nestes compostos, uma diminuição de basicidade em comparação com as cetonas correspondentes não substituídas. Novamente, estes compostos apresentaram dados de frequência da carbonila anômalos. Em vez do esperado aumento de frequência, houve diminuição ou não alteração da mesma.

$$n = 2, 3 \text{ e } 4$$

(I)

Entretanto, maiores esclarecimentos das origens de alterações de basicidade e de frequência da carbonila foram fornecidas pelos trabalhos de B. Wladislaw, C. Sandorfy e col.^{5,6}, dos quais trataremos conjuntamente. Os autores determinaram as constantes de basicidade de α -alquiltio-, α -alcoxi- e α -cloro-cetonas em comparação com as correspondentes cetonas não substituídas⁶ (II).

(II)

Os resultados obtidos demonstraram que a cetona substituída por enxofre é menos básica do que a substituída por oxigênio. A ordem de basicidade: $H > O > S > Cl$ não é a ordem do efeito indutivo, o que sugere que este efeito não é o único fator responsável pela diminuição de basicidade. Os dados de basicidade para alquiltio- e alcoxi-derivados foram confirmados pelas medidas de espectro fotoeletrônico⁵, que demonstraram que há um aumento do potencial de ionização do par de elétrons solitário no oxigênio carbonílico de α -alquiltio-cetona em comparação com a cetona não substituída e que este aumento é maior do que em α -alcoxi-cetona. As constantes de basicidade foram corrigidas para o efeito estérico, pelo emprego da equação de Taft, e correlacionadas com os correspondentes potenciais de ionização do oxigênio carbonílico⁶. A linha reta obtida indicou que existe um paralelismo entre os dados de basicidade e de potenciais de ionização. Este fato permitiu constatar que a diminuição de basicidade em α -alquiltio-cetonas não pode ser atribuída ao fator estérico. Quando as constantes de basicidade, corrigidas para o fator estérico, foram correlacionadas com os valores de σ^* de Taft dos substituintes, tanto os pontos correspondentes as α -alquiltio-cetonas como às α -alcoxi-cetonas mostraram um desvio da linearidade. Este resultado permitiu aos autores sugerir que, ao lado do efeito indutivo, prova

velmente, uma interação entre os dois heteroátomos e grupo carbonila é responsável pela diminuição de basicidade.

Uma vez provado que a diminuição de basicidade não pode ser atribuída ao fator estérico, mas é devida à diminuição de polarização do grupo carbonila e que o efeito indutivo não é o único responsável por isso, Wladislaw e col. resolveram investigar a causa do deslocamento da banda do grupo carbonila para frequências menores. Os autores acharam de interesse estudar as conformações de algumas α -alquiltio-ciclanonas (III)-(VII), e examinar se existe alguma dependência da frequência do grupo carbonila com a posição da ligação C-S nestes compostos⁷.

(III)

(IV)

(V)

(VI)

(VII)

As conformações de α -alquiltio-ciclanonas (III) - (VI) foram estimadas, aproximadamente, da análise dos seus espectros no infravermelho, pela comparação com as cetonas não substituídas correspondentes e por analogia com α -bromo-cetonas, para as quais semelhante estudo foi efetuado por Allinger⁸. Os espectros de α -alquiltio-ciclopentanona e -ciclohexanonas (III) - (V) mostraram duas bandas de carbonila, uma em frequência mais alta e outra mais baixa do que a da cetona correspondente não substituída. Os autores, por analogia a α -bromo-cetonas atribuíram a primeira banda ao conformero equatorial, no qual ocorre efeito de campo e a segunda ao conformero axial. A partir do quociente de absorções molares das duas bandas, foi possível calcular a porcentagem dos conformeros axiais para estas cetonas como sendo ca. de 80%. Este resultado mostrou-se semelhante ao de α -bromo-ciclanonas e, por analogia com estas, 2-etiltiociclopentanona foi considerada pelos autores como possuindo uma conformação meia-cadeira com ângulo de projeção ϕ de ca. de 80° enquanto nas 2-alquiltio-ciclohexanonas este ângulo deve ser de ca. de 100° . No caso da 2-metiltiocânfora (VI), a presença de uma única banda da carbonila indicou a existência de um só conformero. Este resultado mostrou-se também de acordo com o relatado para a 2-bromocânfora, para qual foi sugerido que a ligação C-Br ocupa uma posição intermediária entre axial e equatorial, com o ângulo de projeção ϕ de ca. de 55° . É digno de nota que Viertler⁹, na base do espectro de rmp, concluiu que o grupo metiltio, na 2-metiltiocânfora, acha-se na posição endo.

As conformações de 2-mercaptociclopentanona (VII) fo

ram sugeridas pelos mesmos autores⁷, com base em duas regiões no infravermelho, as de ν_{SH} e ν_{CO} , em comparação com a ciclopentanona e ciclopentanotiol, que indicaram que o referido composto existe como uma mistura de equilíbrio de ca. de 50% de formas livre e associada intramolecularmente. Wladislaw e col. observaram que as bandas do grupo carbonila, correspondentes às conformações axiais de 2-alkiltio-ciclanonas são deslocadas para frequências menores, em comparação com as cetonas não substituídas correspondentes. Eles notaram que este deslocamento tem valor mais alto na 2-etiltiociclopentanona e 2-alkiltio-ciclohexanonas, onde ϕ é aproximadamente 100° , menor na 2-metiltiocânfora, em que há diminuição de ϕ e praticamente não ocorre em 2-mercaptociclopentanona, na qual, devido a associação, ϕ se aproxima de 0° .

Na base da dependência do deslocamento da frequência da carbonila com a posição da ligação C-S, os autores concluem que este efeito não tem origem mecânica, mas é devido à diminuição da constante de força do grupo carbonila. O fato da ligação C-S, quando ϕ é de aproximadamente 100° , ser alinhada com o sistema π_{CO} (figura 1) sugeriu que esta diminuição da constante de força do grupo carbonila é devida à interação hiperconjugativa entre orbitais σ_{C-S} e π_{CO} , que deve ocorrer no estado fundamental. É digno de nota que, no caso de halogeno-cetonas, tal interação foi somente observada no estado excitado.

FIGURA 1

2 - No estado excitado

Em 1949, Fehnel e Carmack¹⁰ observaram que cetonas contendo um grupo alquila ligado ao carbono α , apresentavam espectros no ultravioleta diferentes de compostos análogos não substituídos. Assim, enquanto os sulfetos absorviam em 210 nm ($\log \epsilon \sim 3,00-3,25$) e cetonas na região de 275-295 nm ($\log \epsilon = 1,70$), estes α -cetossulfetos absorviam nas regiões de 295-300 nm ($\log \epsilon = 2,50$) e 240-245 nm ($\log \epsilon = 2,60$). Para a explicação dos espectros anômalos destes compostos, foi sugerida a existência de interações entre carbonila, enxofre e hidrogênio em α , propondo-se as estruturas (VIII A-D) como responsáveis por estes espectros característicos.

(VIII)

Bergson e Delin¹, em 1962, efetuaram um estudo da absorção no ultravioleta da 4-tiahexanona-2 (IX).

(IX)

Os autores, baseados em estudo da influência de solventes, atribuíram a banda em aproximadamente 300 nm, à transição $n \longrightarrow \pi^*$ perturbada, concluindo que o estado fundamental da molécula era mais polar do que o seu estado excitado.

Herzschuh e Borsdorf¹¹, em 1969, efetuaram um estudo polarográfico e de absorção no ultravioleta de 3-tiacicloalcanonas (I) em comparação com as 4-tiaciclanonas e com as ciclanonas não substituídas correspondentes. Os autores observaram que as reduções destes compostos eram consideravelmente mais fáceis do que as das cetonas análogas sem enxofre.

Os mesmos autores verificaram que o espectro no ul-

travioleta de 3-tiacicloalcanonas (I) apresentam duas bandas de absorção, uma em ca. de 300 nm e outra em 250 nm e demonstram, no gráfico, que no caso de 3-tiacicloheptanona o espectro não é uma simples sobreposição dos espectros do sulfeto e cetona correspondentes, mas que havia deslocamentos batocrômicos e intensificações das bandas de absorção observadas. A comparação dos potenciais de meia-onda com os respectivos espectros no ultravioleta levou os autores a sugerir que a facilidade de redução polarográfica resultaria de uma interação entre o enxofre e o grupo carbonila.

Snatzke e Wolfram¹², em 1972, estudaram as propriedades quirópticas de derivados do tiaadamantano (X). A cetona (XI) apresentava, nos espectros de absorção no ultravioleta, duas bandas com máximos em 311 nm ($\epsilon = 269$) e 254 nm ($\epsilon = 324$), cuja origem os autores explicaram pela aplicação das regras de Hudec¹³. Estas regras estabeleciam condições necessárias para dois tipos de interações que seriam responsáveis pelas alterações no espectro de ultravioleta em α -aminocetona, em comparação com as cetonas não substituídas. Assim, o deslocamento batocrômico e intensificação da banda $n \rightarrow \pi^*$ seriam resultantes, em grande parte do acoplamento π/π^* do grupo carbonila e σ/σ^* da ligação C-N, com a condição que esta última seja axial (XII). Por outro lado, o aparecimento de uma nova banda em comprimento de onda menor foi atribuído a um deslocamento da transição $\pi \rightarrow \pi^*$ pelo acoplamento com o par solitário do nitrogênio, com a condição que este último seja trans-diaxial em relação à ligação $C_\alpha - C = O$ (XIII).

(X)

(XI)

(XII)

(XIII)

O espectro da sulfona de (XI) também mostrava duas bandas: uma $n \rightarrow \pi^*$ em 297 nm ($\epsilon = 45$) e outra em 248 nm ($\epsilon = 83$). A primeira estava de acordo com a expectativa pois o enxofre não possuía mais os seus pares solitários de elétrons, porém, a segunda somente pode ser explicada, admitindo que a ligação S = O pudesse desempenhar um papel semelhante ao dos pares solitários do enxofre.

No mesmo ano, Padwa e Battisti¹⁴, estudaram o espectro no ultravioleta de 9-tiabiciclo [3.3.1]6-nonenona-2 (XIV), observando uma banda em 305 nm ($\epsilon = 275$) e uma outra em 253 nm ($\epsilon = 290$). Enquanto a primeira foi atribuída a $n \rightarrow \pi^*$ pertur

bada, a segunda foi considerada como possuindo uma quantidade significativa do caráter $\eta_s \longrightarrow \sigma^*$.

(XIV)

Cook e Djerassi¹⁵, em 1973, investigaram os efeitos do oxigênio, nitrogênio e enxofre sobre a transição $\eta \longrightarrow \pi^*$ em sistemas heterocíclicos de seis membros, pela técnica do di-croísmo circular (DC). A (6S)-6-metiltetrahidrotiopirano-3 (XV) e o sulfóxido correspondente mostraram uma banda DC positiva devida à transição $\eta \longrightarrow \pi^*$ do grupo carbonila, sinal oposto àquele observado com os análogos de oxigênio e nitrogênio, embora os três pertencessem à mesma série de antípodas ópticos. Paralelamente, o efeito Cotton era muito mais intenso no derivado contendo enxofre do que nos outros dois heterocíclicos. Um efeito semelhante tornou-se evidente nos espectros no ultravioleta onde a banda $\eta \longrightarrow \pi^*$ de (XV) era aproximadamente dez vezes mais intensa (305 nm, $\epsilon = 178$) do que a dos análogos com oxigênio e nitrogênio. As bandas DC negativas do β -cetossulfeto (XV) e de seu sulfóxido em 250 e 240 nm, respectivamente, resultariam, segundo os autores, de uma transição eletrônica do enxofre, provavelmente $\eta_s \longrightarrow \sigma^*$

(XV)

A sulfona da (6S)-6-metiltetrahidrotiopirano-3 mostrou apenas um efeito Cotton positivo em 305 nm de força rotacional reduzida. Também a sua transição $\eta \longrightarrow \pi^*$ era de intensidade muito menor do que a observada em (XV). Em comprimentos de onda menores do que 270 nm não foram observadas bandas de absorção. Os autores concluíram que os efeitos Cotton observados em (XV) e em seu sulfóxido indicariam claramente uma interação entre o enxofre e o grupo carbonila.

Wladislaw, Viertler e Demant², em 1971, estudaram os espectros no ultravioleta de uma série de tioésteres α -alquiltio-substituídos (XVI d-j), em comparação com os tioésteres não substituídos correspondentes (XVI a-c), α -alcoxi-tioéster (XVI-l) β -alquiltio-tioéster (XVI-k) e α -alquilsulfonil-tioéster (XVI-m).

	$\underline{R^1}$	$\underline{R^2}$
a	Me	Et
b	Et	Et
c	Me	CH ₂ Ph
d	Et S CH ₂	Et
e	PhCH ₂ SCH ₂	Et
f	Et S CH Me	Et
g	PhCH ₂ S CHMe	Et
h	Et SC (Me) ₂	Et
i	Et S CH ₂	CH ₂ Ph
j	Ph CH ₂ SCH ₂	CH ₂ Ph
k	Ph CH ₂ S(CH ₂) ₂	CH ₂ Ph
l	Et O CH ₂	CH ₂ Ph
m	Et SO ₂ CH ₂	Et

(XVI)

Os autores observaram que a banda forte em 231 nm, presente em tioésteres não substituídos, é deslocada apenas ligeiramente para o visível (236 nm) em α -alquiltio-tioésteres, havendo, porém, o aparecimento de uma nova banda em ca. de 285 nm ($\log \epsilon = 2,7$). Esta última banda não está presente no β -alquiltio-tioéster (XVI-k) nem no α -alcoxi-tioéster (XVI-l). Wladislaw e col. admitem a possibilidade da banda em 285 nm ser proveniente da transferência de carga do enxofre ao grupo carbonila, dado o fato dela não estar presente em α -alquilsulfonil-tioéster (XVI-m). Entretanto, os estudos da absorção no ultravioleta, efetuados pelos autores em solventes de diferente polaridade, demonstraram que a banda em 285 nm sofre um deslocamento

batocrômico muito pequeno com o aumento da polaridade do solvente. De acordo com os autores este deslocamento não seria suficientemente significativo para justificar a estrutura (XVII).

(XVII)

Um ano mais tarde, Wladislaw, Viertler, Andrade e Demant¹⁶, com a intenção de esclarecer melhor a natureza da interação entre o grupo carbonila e átomo de enxofre em α , investigaram os espectros no ultravioleta de tioésteres-tiasubstituídos com diversos grupos ligados ao átomo de enxofre (XVIII a-h).

	<u>R</u>
a	Et
b	n-Pr
c	n-Bu
d	i-Bu
e	i-Pr
f	t-Bu
g	COMe
h	CN

(XVIII)

Os autores verificaram que a substituição do etiltio-
-grupo (XVIII-a) pelos grupos i-propiltio (XVIII-e) e t-bultio
tio (XVIII-f), conduziu a um ligeiro deslocamento para compri-
mentos de onda menores e diminuição de intensidade da banda em
287 nm, sem alteração da banda em 236 nm. Um deslocamento hip-
socrômico e um efeito hipocrômico da mesma banda foram também
observados, quando o grupo alquila ligado ao enxofre foi subs-
tituído pelo grupo acetila (XVIII-g). Entretanto, no caso do
grupo ciano (XVIII-h) ocorreu apenas uma diminuição de intensi-
dade da banda em 287 nm. Semelhante efeito foi observado por
Wladislaw e col. para a banda em 300 nm em etiltioacetona (XIX-a),
quando o grupo etila foi substituído por t-butila (XIX-b). En-
tretanto, no caso de tiocianoacetona (XIX-c) houve um desloca-
mento hipsocrômico e diminuição de intensidade da mesma banda.

R

a	Et
b	t-Bu
c	CN

(XIX)

Portanto, em analogia à banda em 300 nm em α -alquil-
tio-cetonas, a banda em 287 nm nos α -alquiltio-tioésteres, foi
também atribuída a uma transição $n \rightarrow \pi^*$ perturbada. A expli-
cação destes fatos vem da inspeção dos isômeros conformacionais,

teoricamente possíveis, seja no caso de α -alquiltio-cetonas ou de α -alquiltio-tioésteres (A-D).

Os autores sugeriram que somente três destes confôrmeros, A e B, ambos eclípsicos e C, disperso, são livres de tensão. O confôrmero D, com a ligação C-S eclipsando com o grupo metila, é provavelmente altamente impedido. Entretanto, quando o grupo etila ligado ao átomo de enxofre é substituído pelo grupo t-Bu, as conformações A e C, nas quais o átomo de enxofre aponta para o grupo carbonila, devem também possuir um alto grau de tensão. Assim, o confôrmero B, com o grupo carbonila e o átomo de enxofre aproximadamente coplanares, é o único livre de tensão. Wladislaw e col. aventaram a hipótese de que esta geometria B seria desfavorável à interação entre enxofre e carbonila, o que explicaria as modificações das bandas observadas no ultravioleta e concluíram que a interação deve ocor-

rer em conformação não-coplanar (A ou C). De acordo com os autores, o deslocamento hipsocrômico e a diminuição de intensidade das bandas $\eta \rightarrow \pi^*$, observados no caso de grupos atraentes de elétrons, tais como acetila e ciano, se bem que, semelhantemente aos grupos alquila volumosos, possam ser causados pela repulsão estérica, também poderiam indicar que a interação ocorre através da transferência de elétrons do enxofre para o grupo carbonila.

A hipótese que a conformação não-planar seria a preferível para a interação, foi confirmada por Wladislaw, Olivato e Rittner¹⁷, em 1974, quando observaram em dois α -mercapto-ésteres (XX) e (XXI), nos quais provaram a existência de ponte de hidrogênio intramolecular do tipo $\text{SH} \cdots \text{O} = \text{C}$, conduzindo a coplanaridade, um efeito hipsocrômico e hipocrômico da banda em ca. de 250 nm, presente nos α -alquiltio-ésteres.

(XX)

(XXI)

É digno de nota que estes requisitos geométricos para a interação S-CO foram confirmados recentemente, por Tabushi, Tamaru e Yoshida¹⁸. Os autores investigaram a absorção no ultravioleta de β -cetossulfetos de conformação rígida (XXII) e (XXIII). Enquanto a banda em ca. de 300 nm foi considerada como uma $\eta \rightarrow \pi^*$, a segunda banda em 260 nm foi atribuída à transferência de carga do enxofre para a carbonila (XXIV).

(XXII)

(XXIII)

(XXIV)

Wladislaw e col.⁷ mediram os espectros no ultravioleta de algumas 2-alquiltio-ciclanonas (III-VI) e de 2-mercaptociclopentanona (VII), cujas conformações tinham sido estimadas pela espectroscopia no infravermelho (vide pag. 7), semelhantemente à 2-alquiltio-cetonas de cadeia aberta (vide pag. 27) duas bandas foram observadas em ca. de 300 nm e em 250 nm.

Baseados em alguns dados experimentais e em artigo de Tabushi e col. (vide pag. 19), os mesmos autores sugeriram que a última banda é devido à transferência de carga do enxofre para o grupo carbonila. Contribuíram para isso principalmente o estudo do efeito do solvente e a dependência da referida absorção com a posição do orbital 3p do enxofre. Assim, esta banda não está presente em 2-mercaptociclopentanona, com a ligação SH aproximadamente equatorial (vide pag. 8), mas aparece, bastante intensificada, quando o espectro do mesmo composto é medido em solução alcalina. Neste caso a ausência da ponte de hidrogênio intramolecular permite que a posição do orbital 3p do enxofre seja favorável à interação com o grupo carbonila. Entretanto, a possibilidade de uma transição $n_s \longrightarrow \sigma^*$ não pode ser excluída^{19,9}.

Viertler⁹, ao comparar os deslocamentos e as intensidade

dades da banda em 300 nm em diversas α -alquiltio-cetonas, observou que esta banda demonstra uma dependência da posição da ligação C-S em relação ao grupo carbonila, sendo as posições aproximadamente axiais as mais favoráveis.

Estes fatos experimentais concordam com a hipótese aventada por Wladislaw, Sandorfy e col.⁵ para o deslocamento batocrômico da banda de absorção $n \rightarrow \pi^*$ em α -alquiltio-cetonas de cadeia aberta. De acordo com os autores o fato de que há estabilização do nível $n_0(CO)$ nestes compostos (vide pag.28) indicaria um alto grau de influência mútua entre os orbitais π^* e σ^* .

B - Basicidade relativa de ciclanonas substituídas em α por um átomo de enxofre: Apresentação e discussão dos resultados.

Era de nosso interesse verificar se a basicidade do grupo carbonila que, como indicam os trabalhos anteriores, não é causada pelo efeito indutivo do átomo de enxofre e tampouco pelo impedimento estérico (vide pag. 5), mostra uma dependência da posição da ligação C-S em relação ao grupo carbonila. Foram as seguintes cetonas cíclicas contendo enxofre fora do anel por nós estudadas (III), (VI), (VII) e (XXV).

(VII)

(XXV)

(III)

(VI)

As medidas comparativas de basicidade pelo emprego de ressonância magnética nuclear foram efetuadas em sistema ternário doador-aceptor de próton-solvente inerte. Este sistema, além de diminuir a autoassociação do doador de próton, fornece dados para o cálculo da constante de equilíbrio do complexo doador-aceptor de próton. Estudos anteriores deste laboratório²⁰ utilizaram o p-clorofenol como doador de próton e tetracloreto de carbono como solvente inerte. Com a finalidade de possibilitar uma melhor comparação com os resultados obtidos anteriormente, foi escolhido o mesmo sistema.

Como a determinação do deslocamento químico do próton hidroxílico do p-clorofenol à diluição infinita ($\Delta\nu_0 = 180,0\text{Hz}$) em tetracloreto de carbono, já fora efetuada em nosso laboratório²⁰, foram iniciadas, diretamente, as medidas dos deslocamentos químicos do próton hidroxílico do doador associado ao grupo carbonila dos compostos em estudo ($\Delta\nu'$). Em todas estas medidas, a concentração molar do doador de próton foi mantida constante e tão baixa quanto possível, para prevenir autoassociações, dentro do limite de detectabilidade do aparelho. Com a finalidade de garantir a associação 1:1, as concentrações dos aceptores de prótons eram variadas dentro de uma faixa tal, que um excesso destes estava sempre presente.

As constantes de associação (K_{ass}) do sistema doador-aceptor de prótons foram determinadas utilizando-se o método desenvolvido por Mathur e col.²¹, o qual correlaciona os valores de $1/\Delta\nu'$ com os de $1/|CO|$. Os valores de K_{ass} , foram obtidos pelas relações entre os coeficientes lineares e angula-

res das retas assim obtidas (Parte exp. pag. 72).

Na Tabela 1 encontram-se os valores de K_{ass} para α -alquiltio-cetonas(III), (VI), (VII) e (XXV) em comparação com as cetonas não substituídas correspondentes (XXVI)-(XXIX).

Tabela 1

Valores de K_{ass} do p-clorofenol associado com α -alquiltio-cetonas e cetonas não substituídas correspondentes, em CCl_4 .

Nº	COMPOSTOS	K_{ass} ($l \times mol^{-1}$)
XXVI		14,4 ^a
VII		3,7
XXV		10,1
III		10,4
XXVII		13,2
XXVIII		14,1
XXIX		12,8
VI		3,3

^aref. 4.

A inspeção dos dados indica claramente que as α -alquiltio-ciclanonas, da mesma forma como as tiacetonas endocíclicas e α -alquiltio-cetonas de cadeia aberta, exibem uma diminuição de basicidade em comparação com as cetonas não substituídas correspondentes. Este resultado foi comprovado recentemente, pelas medidas fotoeletrônicas²², que indicaram que 2-metiltio-(XXV) e 2-etiltiociclopentanonas (III) possuem potenciais de ionização maior que a ciclopentanona (XXVI) ou 2-n-propilciclopentanona (XXVII) (Tabela 2).

Tabela 2

Dados de potenciais de ionização de α -alquiltio-ciclopentanonas e compostos relacionados.

Nº	COMPOSTOS	Potenciais de Ionização
XXVI		9,25
III		9,50
XXV		9,63
XXVII		9,10

Entretanto, como mostra a Tabela 1, a grandeza des-tas diminuições não é a mesma para todos os compostos estudados. Reunimos na Tabela 3 os dados de constante de associação e %

de diminuição de basicidade para nossos derivados β -tia-carbônicos (III), (VI), (VII), (XXV) e para os anteriormente estudados no nosso laboratório (XXXII), (IX), (XXXIV), (XXXV) em relação aos compostos correspondentes não substituídos (XXVI)-(XXXI), (XXXIII).

Tabela 3

Valores de K_{ass} e % de diminuição do p-clorofenol associado com β -tia-cetonas e cetonas não substituídas correspondentes, em CCl_4 .

Nº	COMPOSTOS	$K_{ass} (l \times mol^{-1})$	Diminuição de K_{ass} (%)
XXVI		14,4	
XXVII		13,2	
XXV		10,1	23 ^c
III		10,4	21 ^c
XXX		17,3 ^a	
XXXI		12,9 ^b	
XXXII		10,4 ^b	20 ^d

Continuação

Tabela 3

Nº	COMPOSTOS	$K_{ass}(\ell \times \text{mol}^{-1})$	Diminuição de K_{ass} (%)
XXXIII		11,3 ^a	
IX		8,3 ^a	27
XXVIII		14,1	
XXIX		12,8	
VI		3,3	74 ^e
VII		3,7	74 ^f
XXXIV		4,6 ^a	68
XXXV		7,3 ^a	58

^a Ref. 4;^b Valor obtido no nosso laboratório;^c Em relação a (XXVII);^d Em relação a (XXXI);^e Em relação a (XXIX);^f Em relação a (XXVI).

A tabela 3 demonstra que a diminuição maior de basicidade ocorre em 2-metiltiocânfora (VI), 2-mercaptociclopentanona (VII) e em 3-tiaciclopentanona (XXXIV) sendo que, enquanto nos dois primeiros compostos o ângulo de projeção ϕ se aproxima de 0° (vide pag. 8), no terceiro, como indica a inspeção do modelo molecular, ϕ é de ca. de 180° . A menor diminuição de basicidade ocorre em 2-alquiltio-ciclanonas (III), (XXV), (XXXII) e em 2-etiltioacetona (IX). Convém lembrar (vide pag. 7) que nos primeiros compostos a ligação C-S é preponderantemente axial. Semelhantemente, a 2-etiltioacetona (IX) mostrou ser, através das medidas no infravermelho^{2,3}, preponderantemente gauche. É digno de nota que um valor intermediário da diminuição de basicidade é apresentado por 3-tiaciclohexanona (XXXV), cujo ângulo ϕ é provavelmente menor do que o da 3-tiaciclopentanona e maior do que o das α -alquiltio-ciclanonas. Estes resultados indicam claramente que a diminuição de basicidade depende da posição da ligação C-S em relação ao grupo carbonila. Se bem que foi também observada nos mesmos compostos uma dependência entre a diminuição da frequência do grupo carbonila e o valor do ângulo ϕ (vide pag. 8), pode-se notar que a diminuição de basicidade é inversamente proporcional à diminuição da frequência. Assim, enquanto o máximo do deslocamento de frequência ocorre quando o ângulo de projeção ϕ é de ca. de 100° e diminui com a diminuição deste ângulo, o máximo da diminuição de basicidade tem lugar quando o ângulo ϕ se aproxima de 0 ou de 180° .

Para explicar a diminuição de basicidade em tia-ciclanonas, dois tipos de interações poderiam ser propostos: o

efeito de campo, que envolveria a interação eletrônica entre dois dipolos $\overset{\delta^+}{\text{C}} \rightarrow \overset{\delta^-}{\text{S}}$ e $\overset{\delta^+}{\text{C}} = \overset{\delta^-}{\text{O}}:$ e a interação entre os pares de elétrons solitários nos átomos de enxofre e de oxigênio carbonílico. É preciso ressaltar que a primeira interação seria mais forte em compostos com o ângulo ϕ aproximando-se de 0° , mas a sua ocorrência seria pouco provável em compostos em que ϕ se aproxima de 180° . A interação entre os pares de elétrons solitários, poderia ocorrer no espaço e/ou através das ligações²⁴.

Wladislaw e col.⁶ sugeriram o tipo de interação entre os pares de elétrons solitários do enxofre e do oxigênio, pela inspeção dos dados de potenciais de ionização para 2-metiltioacetona, em comparação com o tioéter e cetona não substituídos correspondentes. O diagrama 1 mostra que o potencial de ionização de $\eta_{\text{O(CO)}}$ em cetona não substituída é maior do que o potencial de ionização de η_{S} no tioéter e que, aparentemente, em 2-metiltioacetona ocorre estabilização de ambos orbitais. A comparação das grandezas destas estabilizações com aquelas que podem ser estimadas aproximadamente dos efeitos indutivos do grupo carbonila e do átomo de enxofre, forneceu aos autores uma informação sobre a existência da interação, uma vez que eles verificaram que, na realidade, o nível energético do orbital η_{S} ficou mais desestabilizado e o do orbital $\eta_{\text{O(CO)}}$ mais estabilizado. Estes dados sugeriram a interação no espaço entre orbitais η_{S} e $\eta_{\text{O(CO)}}$, em que na combinação simétrica ocorre a estabilização de $\eta_{\text{O(CO)}}$ de energia mais baixa e na combinação assimétrica dá-se desestabilização de η_{S} de energia mais alta. Além disso, seriam também preenchidos os requisitos geométri-

cos para tal interação pois, de acordo com Hoffmann²⁴, este tipo de interação seria máxima quando o ângulo ϕ é de 0° e diminuiria uniformemente com o aumento do mesmo.

DIAGRAMA 1

Não podemos deixar de mencionar uma outra possibilidade: a da diminuição de basicidade ser a mesma em todas as tias cetonas e no caso de confôrmeros axiais e gauche ser parcialmente cancelada pela interação hiperconjugativa, operando em direção oposta (vide pag. 8). Entretanto, neste caso, esta diminuição de basicidade somente poderia ser causada pelo efeito indutivo do enxofre, fato este já eliminado anteriormente.

Entretanto, não podemos excluir a possibilidade da diminuição de basicidade, no caso de 2-mercaptociclopentanona resultar da formação de ponte hidrogênio intramolecular, a qual, se bem que do tipo fraco, poderia dificultar a aproximação do

doador de próton, no caso o p-clorofenol.

A confirmação da diminuição de basicidade do grupo carbonila em α -alquiltio-ciclanonas, pelos potenciais de ionização, comprova a hipótese (vide pag. 21) de que o deslocamento batocrômico da absorção $n \rightarrow \pi^*$ é devido à estabilização do orbital π^* .

O diagrama 2 indica os níveis energéticos de $n_0(CO)$ no estado fundamental para ciclopentanona e 2-metiltiociclopent

tanona e as energias para transições $n \longrightarrow \pi^*$ nos mesmo compostos. Pode-se ver que o "term value" para a transição $n \longrightarrow \pi^*$ na ciclopentanona é de 34431 cm^{-1} . Em 2-metiltiociclopentanona há uma estabilização do nível $n_0(\text{CO})$ e o "term value" para a transição $n \longrightarrow \pi^*$ é de 32305 cm^{-1} e, portanto menor do que em ciclopentanona. Isso implica em estabilização maior do nível π^* do que do nível $n_0(\text{CO})$ neste composto. É razoável sugerir que esta estabilização de π^* é devida à interação com o orbital σ^* , o qual por sua vez deve ser desestabilizado. Esta interação, dada a geometria favorável observada (vide pag. 8), é, mais provavelmente, do tipo hiperconjugativo.

Parece-nos, entretanto, que em grande parte, devido a existência de misturas de isômeros conformacionais, cuja proporção deve variar com solventes empregados, torna-se necessário passar a investigar a basicidade de compostos de conformação rígida, seja axial, seja equatorial. Estes estudos experimentais deverão ser acompanhados de cálculos de orbitais.

CAPÍTULO II

INTERAÇÕES ELETRÔNICAS EM COMPOSTOS CONTENDO O ÁTOMO DE ENXOFRE LIGADO A UM SISTEMA INSATURADO

A - Histórico: Interações eletrônicas em tioéteres vinílicos e arílicos.

No presente capítulo são apresentados os trabalhos da literatura que investigam as interações eletrônicas, ocorrentes em compostos nos quais o átomo de enxofre está ligado diretamente a um sistema insaturado (XXXVI), (XXXVII) e (XXXVIII), pelo emprego de vários métodos experimentais ou de cálculos teóricos.

(XXXVI)

(XXXVII)

(XXXVIII)

Basicamente, dois efeitos conjugativos, decorrentes da propriedade doadora (A) ou receptora (B) do átomo de enxofre são examinados.

(A)

(B)

Fehnel e Carmack²⁵, em 1949, verificaram que a introdução de um grupo hidroxílico em posição para no metilfeniltioéter (XXXIX), conduz a um pequeno deslocamento da banda de absorção no ultravioleta para o visível, havendo um deslocamento maior em solução alcalina (XL).

(XXXIX)

(XL)

Entretanto, os autores observaram que deslocamento ainda mais pronunciado, para comprimentos de onda maiores e intensificação, é notado no caso do ânion derivado do o-hidroxifenilmetilsulfeto (XLI-A). Este fato foi considerado, pelos autores, como evidência da habilidade do átomo de enxofre se comportar como aceptor de elétrons (XLI-B).

(A)

(B)

(XLI)

Bordwell e Boutan²⁶, em 1956, estimaram os efeitos conjugativos de alguns grupos repelentes de elétrons em posição para do fenol, através das constantes σ de Hammett, calcu-

ladas das constantes de acidez de ácidos benzôicos e fenóis, meta (XLII) ou para (XLIII) substituídos

X = -OH, -COOH

Y = -N(CH₃)₂, -OCH₃, -OH, -SCH₃

(XLII)

(XLIII)

Apesar dos autores terem observado certas anomalias nos valores de $\sigma_p - \sigma_m$ para o grupo SCH₃ em fenóis, como também na diferença em $\sigma_p(\text{SCH}_3)$ para ácido benzôico e fenol, eles não as consideraram suficientemente grandes para constituírem provas da atração de elétrons pelo átomo de enxofre.

O tratamento teórico dado por Bordwell e Boutan²⁶ foi posteriormente, em 1961, corrigido para os mesmos compostos por Beishline²⁷ que, na base dos resultados obtidos, concluiu que, embora a observada participação receptora do enxofre, seja pequena, a interação π -3ds pode não ser tão pequena, já que o efeito observado é resultado líquido dos efeitos 3p_S - π (conjugativo) e π - 3d_S que se opõem um ao outro.

Boonstra e Rinzema²⁸, em 1960, compararam os espec-

tros no infravermelho de tioéteres vinílicos e acetilênicos com os correspondentes compostos insaturados não contendo enxofre. Os deslocamentos para frequências menores da banda de estiramento $C = C$, foram por eles atribuídos ao efeito conjugativo entre o enxofre e o sistema insaturado.

Zwanenburg e col.²⁹, em 1962, mediram os momentos dipolares de éteres e tioéteres acetilênicos. Os resultados obtidos indicaram que o deslocamento de carga, devido ao efeito conjugativo entre o par de elétrons solitário do heteroátomo e a tripla ligação é menor nos compostos de enxofre do que nos análogos oxigenados.

Baliah e Uma³⁰, em 1963, mediram os momentos dipolares de arilmetiltioéteres (XLIV), com vários substituintes em posição para e de análogos oxigenados correspondentes.

X = S, O

Y = grupos atraentes e repelentes de elétrons.

(XLIV)

Os autores observaram que enquanto os dados experimentais para éteres 4-aminofenílicos e 4-N,N'-dimetilaminofenílicos estavam de acordo com os valores calculados, no caso dos

tioéteres correspondentes os valores divergiam entre si. Balia e Uma explicaram este fato admitindo a expansão da camada 3d do enxofre, que ocorreria na presença de grupos repelentes de elétrons em posição para do anel (A).

(A)

No mesmo ano Mangini³¹, ao estudar as absorções no ultravioleta do composto (XLV), verificou que tinham ocorrido deslocamentos de bandas para comprimentos de onda maiores, em comparação com o anisol.

(XLV)

O autor achou que estes deslocamentos não podem ser explicados por conjugação extendida, envolvendo orbitais 3d do enxofre, mas somente por uma perturbação do sistema π do anel benzênico, pela introdução de um grupo doador de elétrons.

Posteriormente, em 1967, Mangini e col.³² verifica-

ram que não ocorre expansão da camada de valência do enxofre em fenilalquiltioéteres (XLVI) no estado excitado, pois o deslocamento batocrômico da banda de absorção observada, com o aumento do efeito +I dos grupos alquila ligados ao enxofre era oposto ao esperado da expansão da camada do enxofre.

(XLVI)

No mesmo trabalho os autores, introduziram no composto (XLV), estudado por eles no trabalho anterior, dois grupos metílicos em posições vizinhas ao grupo alquiltio (XLVII), com a intenção de dificultar a conjugação do enxofre com o anel, tornando desta maneira mais visível a conjugação no sentido oposto, envolvendo a camada d do enxofre.

(XLVII)

Se bem que Mangini e col. observaram um deslocamento batocrômico e intensificação de uma das bandas de absorção no ultravioleta nestes compostos (XLVII) e, considerando os efeitos dos grupos R ligados ao enxofre, eles acharam pouco provável a delocalização eletrônica envolvendo os orbitais 3d do enxofre.

Caserio e col.³³, em 1966, investigaram os efeitos eletrônicos dos grupos metiltio e dimetilsulfônio, diretamente ligados a uma dupla ligação em compostos estirênicos, por espectroscopia de ressonância magnética nuclear. Os autores verificaram que, enquanto nos sais de sulfônio (XLVIII-A) houve um deslocamento do próton vinílico β para campo mais baixo, no caso de tioéteres (XLIX-A) ocorre o deslocamento do mesmo para campo mais alto. Estes fatos experimentais foram interpretados da seguinte maneira: no primeiro caso ocorre uma desblindagem do carbono β em consequência de um entrosamento do orbital 2p do carbono com um orbital 3d vazio do enxofre (XLVIII-B), no segundo caso dá-se blindagem do carbono β , devido à doação de elétrons 3p do enxofre à dupla ligação (XLIX-B), efeito este considerado como dominante.

(A)

(B)

(XLVIII)

(A)

(B)

(XLIX)

Em 1967, Procházka e Paleček³⁴, mediram os espectros no ultravioleta, calores de combustão e de hidrogenação e refração molecular de éteres e tioéteres vinílicos. Os autores observaram, no caso de ambas as classes de compostos, um deslocamento da absorção no ultravioleta para comprimentos de onda maiores, atribuindo este efeito à estabilização dos estados excitados, pela conjugação. As medidas de calores de combustão e hidrogenação e de refração molecular indicaram a ausência da conjugação no estado fundamental.

Shatenshtein e Gvozdeva³⁵, em 1969, investigaram a participação dos orbitais 3d vazios do enxofre em interação conjugativa, através de experiências de troca de deutério. Os autores verificaram a diminuição da velocidade desta reação em p-dimetilaminotioanisol trideuterado (L-A) em relação ao tioanisol trideuterado, atribuindo esta diferença a expansão do orbital 3d do enxofre, através da transmissão do efeito eletrônico via o sistema π do anel aromático (L-B). Este efeito diminuiria a tendência do átomo de enxofre em aceitar os elétrons do carbânion vizinho (LI-A) e (LI-B), tornando-o menos estável e, portanto, dificultando a troca de deutério.

Ceccarelli e Chiellini³⁶, em 1970, estudaram os espectros de ressonância magnética nuclear de alguns alquilvinil tioésteres, comparando-os com a série análoga dos derivados oxigenados. Estes autores observaram que os átomos de hidrogênio em β , em ambas as classes de compostos, sofriam um deslocamento para campo mais alto em comparação com os prótons etilênicos, mas que este deslocamento era mais moderado nos tioéteres. Ceccarelli e Chiellini explicam estes fatos da seguinte maneira: em ambos os casos há efeito mesômero entre o par de elétrons do heteroátomo e a dupla ligação, responsável pela proteção do hidrogênio em β (LII-A) e (LII-B). Entretanto nos tioéteres este efeito é parcialmente anulado pela delocalização eletrônica na direção do enxofre, com a utilização dos orbitais 3d vazios do mesmo (LIII-A) e (LIII-B).

X = O, S

(A)

(B)

(LII)

(A)

(B)

(LIII)

Chuchani e Frohlich³⁷, em 1971, repetiram as medidas de constantes de acidez, determinadas por Bordwell e Boutan²⁶, empregando condições experimentais mais exatas. Além disso, os autores acharam de interesse comparar os valores de σ_R para os substituintes p-NMe₂, p-NH₂ e p-OMe em fenóis e tiofenóis. Eles verificaram que os valores de σ_R para os fenóis são menos negativos do que para os tiofenóis, o que indica que enquanto o forte efeito mesômero do oxigênio no fenol reduz o efeito doador dos substituintes, a habilidade do enxofre de aceitar elétrons no tiofenol aumenta o efeito doador dos mesmos. Entretanto, os autores acharam que, já que as grandezas dos efeitos conjugativo e acceptor de elétrons pelo enxofre do grupo SH não pode ser estimada quantitativamente, os valores de σ não constituem prova adequada da expansão da camada do enxofre em tióis aromáticos.

Bock e Wagner³⁸, em 1971, compararam os espectros fotoeletrônicos do monotioéter (LIV) e p-ditioéter (LV), com os compostos correspondentes mono e di-oxigenados.

(LIV)

(LV)

Os autores verificaram que enquanto a energia de ionização do par solitário de elétrons do enxofre em (LIV) e (LV) era maior do que no dimetilsulfeto, com o par solitário do oxigênio em compostos oxigenados correspondentes ocorria o contrário. Estes resultados experimentais foram explicados em termos de interações eletrônicas entre o sistema π benzênico e pares de elétrons dos heteroátomos, sem a participação dos orbitais 3d do enxofre.

Katritzky e col.³⁹, em 1972, determinaram as intensidades integradas de frequências de estiramento da dupla ligação e das bandas ν_{16} do anel aromático em vinilalquiltioéteres (LVI) e fenilalquiltioéteres (XLVI), respectivamente, em comparação com os compostos oxigenados correspondentes.

(LVI)

Os autores verificaram que no caso de tioéteres aromáticos, os valores de σ_R^O , calculados dos dados de intensidades e que representam a transferência de carga entre substituinte e anel aromático, são sensíveis ao tamanho do grupo alquila ligado ao enxofre. Este efeito se bem que também presente, mostrou-se mais fraco em vinilalquiltioéteres. Entretanto, os valores de σ_R^O para os compostos oxigenados correspondentes não se mostraram tão sensíveis ao tamanho do grupo alquila.

Para explicar estes fatos, Katritzky e col. sugeriram que nos tioéteres alquilfenílicos o valor de σ_R^O observado seria uma soma algébrica de dois efeitos que atuam em sentidos opostos, um conjugativo em que ocorre um deslocamento dos elétrons do enxofre para o anel e um outro em sentido oposto, envolvendo os orbitais 3d do enxofre. Com o aumento de volume dos grupos ligados ao átomo de enxofre, haveria deslocamento de SR do plano do anel, o que dificultaria o efeito doador de elétrons para o anel, mas não a retirada dos mesmos. Como consequência, a perda de energia que resultaria do deslocamento de SR seria bem menor do que de OR, onde o deslocamento de elétrons no sentido inverso ao mesômero é inexistente.

Dois anos mais tarde, Katritzky e col.⁴⁰, efetuaram as medidas de intensidades integradas das bandas ν_{16} do anel aromático de feniltioéteres metílicos e terc-butílicos com vários grupos substituintes em posição para do anel. A partir destas medidas, os autores novamente calcularam os valores de σ_R^O e, além disso, os valores de Kx, que representam a habilidade accep

tora de elétrons do orbital d do substituinte. Katritzky e col. observaram que no caso de grupos repelentes de elétrons (LVII), os valores de K_x para CH_3 e $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ diferem menos do que os valores de σ_R^0 , sugerindo que a atração de elétrons pelo enxofre, sob influência de um substituinte em para repelente de elétrons, é muito menos influenciada pelo desvio do grupo SR do plano do anel benzênico do que pelo entrosamento dos orbitais 3p do enxofre com o sistema π .

(LVII)

Fueno e col.^{41, 42, 43}, em 1973, compararam a eficiência do átomo de oxigênio e enxofre em transmitir o efeito eletrônico dos substituintes, pela constante ρ de Hammett, em dois tipos de compostos (LVIII) e (LIX).

(LVIII)

(LIX)

As propriedades investigadas foram os deslocamentos químicos ^1H do hidrogênio terminal (LVIII) e (LIX) ($Z = \text{H}$); deslocamentos químicos ^{13}C dos carbonos alifáticos (LVIII) e (LIX) ($Z = \text{H}$) e a constante de equilíbrio de ionização dos ácidos carboxílicos (LVIII) e (LIX) ($Z = \text{CO}_2\text{H}$). Os autores observaram que, enquanto nos compostos (LVIII) o átomo de enxofre transmite com menor eficiência o efeito dos substituintes do que o átomo de oxigênio, ele se torna um transmissor mais eficiente nos compostos (LIX), nos quais o átomo de enxofre está interposto entre dois grupos insaturados. Este fato foi interpretado pelos autores em termos de uma conjugação $p\pi - d\pi - p\pi$ (LIX-A).

(LIX-A)

Ainda em 1973, os mesmos autores⁴⁴, calcularam a distribuição de cargas, empregando o método CNDO/2, em divenilêteres (LX) e correspondentes tioêteres.

(LX)

Os autores verificaram, que enquanto o átomo de oxigênio atrai fortemente elétrons σ do átomo de carbono vizinho, mas doa elétrons π à dupla ligação, o átomo de enxofre aceita uma pequena fração de elétrons de ambos os orbitais, π e σ , da dupla ligação. A propriedade elétron-acceptora π do enxofre foi atribuída à participação de seus orbitais 3d na conjugação π , confirmando explicação dada para os resultados anteriores.

Sandorfy e col.⁴⁵, em 1974, mediram os espectros fotoeletrônicos e absorção no ultravioleta no vácuo de viniltioéteres de cadeia aberta (LXI) e cíclicos (LXII). A comparação dos dados obtidos com os de éteres correspondentes, permitiu aos autores concluir que não ocorre participação de orbitais 3d, tanto no estado fundamental como excitado em ambos os compostos contendo enxofre.

(LXI)

(LXII)

Taylor e col.^{46,47}, no período de 1976-1977, investigaram as 2-ciclohexenonas contendo na posição-3 vários grupos substituintes (LXIII).

(LXIII)

Os estudos de ressonância de carbono-13⁴⁶, indicaram que os carbonos 3 e 2 apresentam variações com os grupos substituintes X, mas que o carbono 1 não mostra esta sensibilidade. Enquanto os deslocamentos do carbono 3 se correlacionaram com os valores de eletronegatividade de Pauling de X, os deslocamentos do carbono 2 mostraram uma boa correlação com os parâmetros de ressonância de Taft, σ_R^O para X. Os dados para o carbono 2, no caso de substituintes X repelentes de elétrons, mostraram ser deslocados para campo mais alto em relação ao composto não substituído. Este fato foi interpretado pelos autores, como uma prova da contribuição maior da estrutura canônica (LXIV-C) para o híbrido de ressonância.

É digno de nota que, uma vez que o alquiltio derivado não apresenta desvio das correlações lineares obtidas pelos autores, torna-se, pouco provável a contribuição da estrutura em que o enxofre atua como acceptor de elétrons (LXIV-D).

Este aspecto foi discutido por Taylor⁴⁷, quando investigou as frequências e intensidades de vibração C = C nos mesmos compostos (LXIII). Os menores valores obtidos, tanto da frequência como da intensidade para o alquiltio derivado, mos-

traram-se anômalos, levando-se em consideração os efeitos indutivo e mesômero do átomo de enxofre. Se bem que estas alterações poderiam ser explicadas pela contribuição da estrutura (LXIV-D), em que o dipolo é oposto aos dipolos de (LXIV-B) e (LXIV-C), os autores rejeitam esta possibilidade, alegando que a expansão da camada d somente deveria ocorrer na presença de grupos repelentes de elétrons ligados ao sistema insaturado. Assim, a frequência de $C = C$ é na opinião dos autores, de origem puramente vibracional, proveniente do acoplamento de ν_{C-S} com $C = C$, através de semelhante geometria.

A exposição acima demonstra que existe na literatura uma controvérsia sobre a importância do entrosamento $(p-d)\pi$ em compostos em que o átomo de enxofre acha-se ligado diretamente a um sistema insaturado.

Parece ser fora de dúvida que no caso de feniltioéteres, substituídos em posição para por grupos repelentes de elétrons, este efeito é suficientemente forte para ser notado. No caso de feniltioéteres não substituídos e de viniltioéteres, se bem que não haja provas conclusivas de uma conjugação envolvendo os orbitais 3d do enxofre, é possível que ela exista, mas que seja mascarada pelo efeito conjugativo que se propaga em sentido oposto.

B - Interações eletrônicas em 2-etiltio-2-ciclopentenona:

Apresentação e discussão dos resultados.

O estudo das interações eletrônicas em 2-etiltio-2-ciclopentenona (LXV) foi empreendido tendo em vista duas finalidades:

- 1 - Verificar se a introdução de uma dupla ligação no anel de 2-etiltio-2-ciclopentanona, em conjugação com o grupo carbonila, iria interferir com as interações entre o átomo de enxofre e grupo carbonila.
- 2 - Averiguar se a introdução do grupo cetônico, atraente de elétrons, no anel de 1-etiltio-2-ciclopenteno, poderia trazer algum esclarecimento sobre as interações eletrônicas em viniltioéteres.

As fórmulas abaixo indicadas representam os compostos que foram o objeto dos nossos estudos.

(LXV)

(LXVI)

(III)

(XXVI)

(LXVII)

(LXVIII)

(LXIX)

(LXX)

(LXXI)

(VII)

(XXV)

Em primeiro lugar, achou-se de interesse verificar qual seria a influência da introdução da dupla ligação em 2-etiltiociclopentanona (III) sobre a basicidade do grupo carbonila. Os dados de constantes de associação entre p-clorofenol e duas ciclopentenonas, uma contendo o grupo SEt (LXV) e outra sem este grupo (LXVI) e duas ciclopentanonas, com SEt (III) e sem SEt (XXVI), encontram-se na tabela 4. O método empregado (exps. nº 8 e 9) é o mesmo que foi apresentado no capítulo I (vide pag. 22).

Tabela 4

Valores de Kass do p-clorofenol associado com β -tia-cetonas e cetonas não substituídas correspondentes, em CCl_4 .

Nº	COMPOSTOS	Kass ($\ell \times \text{mol}^{-1}$)
XXVI		14,4
III		10,4
LXVI		12,7
LXV		10,9

A comparação entre os dois compostos não contendo enxofre (XXVI) e (LXVI) indica que há somente discreta diminuição de basicidade, ao se introduzir uma dupla no anel da ciclo-pentanona. Assim, nossos resultados, estão de acordo com os de Bellamy e Pace⁴⁸, os quais observaram para o caso de acetofenona e benzofenona, que a basicidade do oxigênio carbonílico não é muito alterada pela conjugação. É digno de nota que os dados de potenciais de ionização para o par de elétrons $\eta_{\text{O}(\text{CO})}$ em ciclo-pentanona (XXVI) e 2-ciclopentenona (LXVI) de, respectivamente, 9,25 e 9,34 ev^{22,49}, estão de acordo com os resultados de basicidade. A inspeção da tabela 4 mostra também que, da mesma forma, não se nota alteração de basicidade ao se introduzir

uma dupla ligação em 2-etiltiociclopentanona (III) (comparação entre (III) e (LXV)).

Entretanto, os resultados de basicidade indicam que há uma diferença na alteração de basicidade ao se introduzir o grupo SEt na ciclopentanona (XXVI) e 2-ciclopentenona (LXVI). Enquanto, ao se passar de (XXVI) para (III) há, como já foi descrito (vide pag. 27), uma considerável diminuição de basicidade de 4 unidades, passando-se de (LXVI) para (LXV) há apenas uma ligeira diminuição de basicidade (aproximadamente 2 unidades). Este fato pareceu-nos estranho pois, à primeira vista, poderia se supor que o sistema coplanar neste composto (LXV), deveria favorecer a interação conduzindo a uma diminuição de basicidade maior do que na 2-etiltiociclopentanona (III), talvez comparável à da 2-metilcânfora (VI) e da 2-mercaptociclopentanona (VII) (vide pag. 27).

Parece-nos razoável admitir que no caso da 2-etiltio-2-ciclopentenona (LXV) deve ocorrer algum efeito que interfere com a interação entre o grupo carbonila e o átomo de enxofre. Sugerimos que este efeito seja proveniente da mudança de direção da polaridade da ligação C-S, em parte devido à substituição de dois carbonos sp^3 por dois carbonos sp^2 e em parte à presença da carga parcial positiva no carbono terminal do sistema conjugado. Assim, enquanto no caso de α -alquiltio-ciclanonas o efeito de campo da ligação C-S polarizada (LXXII) agiria no mesmo sentido da interação entre enxofre e carbonila (vide pag. 28), e os efeitos se reforçariam diminuindo a basicidade,

no caso de α -alquiltio-ciclenonas, o efeito de campo da ligação C-S polarizada (LXXIII) agiria no sentido constrário ao da interação, enfraquecendo-a, e conduzindo, assim, a menor diminuição de basicidade.

(LXXII)

(LXXIII)

Convém ressaltar, que o fato de ocorrer uma diminuição de basicidade ao se introduzir o grupo SR em 2-ciclopentenona, uma vez que o efeito de campo deveria conduzir a um aumento de basicidade, é uma indicação de que existe na molécula um outro efeito no sentido contrário, provavelmente uma interação no espaço entre os pares de elétrons solitários no enxofre e oxigênio carbonílico. Isso sugere que em α -alquiltio-ciclanonas este efeito somado ao efeito de campo, pode ser considerado responsável pela diminuição de basicidade (vide pag. 28).

Foram também efetuados os estudos da absorção no infravermelho de duas regiões do espectro, da carbonila, nos compostos (III), (LXV)-(LXVII) e da dupla, nos compostos (LXVI), (LXV), (LXVIII) e (LXIX). A tabela 5 indica os dados obtidos*.

* Estudos realizados pelo Dr. P.R. Olivato

Na região da carbonila observa-se que em 2-etiltio-2-ciclopentenona (LXV) há presença de uma só banda da carbonila, indicando a existência de um só confômero, fato este esperado da coplanaridade do sistema. A comparação com as bandas da carbonila da 2-etiltiociclopentanona (III), correspondentes aos confômeros equatorial e axial (vide pag. 7), indica uma diminuição de frequência de ca. de 30 cm^{-1} e 15 cm^{-1} , respectivamente. Convém ressaltar, que a primeira é semelhante aquela resultante da introdução da dupla ligação em ciclopentanona (LXVII), que é de 28 cm^{-1} (comparação de (LXVII) e (LXVI) e, portanto, proveniente do efeito conjugativo.

Por outro lado, enquanto a frequência da banda de carbonila em 2-etiltiociclopentanona (III), correspondente à conformação axial é menor em relação a da ciclopentanona, fato este atribuído ao efeito hiperconjugativo entre $\sigma_{\text{C-S}}$ e π_{CO} (vide pag. 8), na 2-etiltio-2-ciclopentenona (LXV), não há modificação da frequência em comparação com a 2-ciclopentenona não substituída (LXVI). Estes dados sugerem que o efeito da hiperconjugação é impedido neste último composto, fato este bastante compreensível dada a coplanaridade da ligação C-S com o sistema π .

Tabela 5

Dados de espectros no infravermelho para algumas cicloalcanonas e compostos relacionados.

Nº	COMPOSTOS	$\nu_{\text{C=O}}$		$\nu_{\text{C=C}}$			
		CCl_4		C_6H_{14}		CHCl_3	
		cm^{-1}	10^{-2} A^a ($\ell.\text{mol}^{-1}.\text{cm}^{-2}$)	cm^{-1}	10^{-2} A^a ($\ell.\text{mol}^{-1}.\text{cm}^{-2}$)	cm^{-1}	10^{-2} A^a ($\ell.\text{mol}^{-1}.\text{cm}^{-2}$)
LXVII		1746	(226)	-	-	-	-
III		1748 ^b 1733 ^c	(0,12) ^d (0,56) ^d	-	-	-	-
LXVII		1718	(380)	1592	(7,82)	1589	(15,0)
LXV		1718	(354)	1577	(20,9)	1574	(26,0)
LXVIII		-	-	1617 ^e 1620 ^e	(4,48) ^f	1614 ^e 1620 ^e	(4,48) ^f
LXIX		-	-	1599	(14,0)	1598	(14,6)

^aÁrea integrada determinada pelo método de Ramsay; ^bAtribuída ao conformero equatorial; ^cAtribuída ao conformero axial; ^dValor em absorvância; ^eCorrigidas para o deslocamento causado pela ressonância de Fermi; ^fIntensidade aparente, obtida pela integração gráfica.

Os estudos na região da dupla ligação, foram efetuados em dois solventes, n-hexano e clorofórmio, sendo medidas as frequências e as intensidades integradas (tabela 5). Os dados para o composto (LXV) foram comparados com os dados para os compostos (LXVI), (LXVIII) e (LXIX). Pode-se ver que há diminuição de frequência e aumento de intensidade de $\nu_{C=C}$ passando-se de ciclopenteno (LXVIII) para 1-etiltiociclopenteno (LXIX) e passando-se de 2-ciclopentenona (LXVI) para 2-etiltio-2-ciclopentenona (LXV).

Pode-se verificar que, enquanto as diminuições de frequência, ao se introduzir o grupo SEt em ciclopenteno (LXVIII) e 2-ciclopentenona (LXVI) são semelhantes ($\sim 15 \text{ cm}^{-1}$) os aumentos de intensidade diferem, sendo de 9,5 unidades no primeiro caso e de 13,1 unidades no segundo caso.

Os resultados de frequência parecem indicar que a presença do grupo carbonila, não interfere significativamente na diminuição de frequência da dupla ligação, que ocorre quando se introduz o grupo SEt. O aumento de intensidade da mesma absorção, se bem que indique a presença de interações eletrônicas entre a dupla ligação e o grupo carbonila e entre a dupla ligação e o átomo de enxofre, não é informativo quanto à direção do deslocamento eletrônico na última interação. Um estudo mais aprofundado de simetria e de cálculo de σ_R^0 (vide pag.43) poderá trazer maiores esclarecimentos sobre o problema em questão. Assim, os dados experimentais não permitem concluir, se ocorre ou não, a expansão do orbital 3d vazio do enxofre.

Com a finalidade de obter maiores esclarecimentos sobre a interação entre o átomo de enxofre e o sistema conjugado, achou-se de interesse investigar a absorção no ultravioleta da 2-etiltio-2-ciclopentenona (LXV) e dos compostos de referência (XXV), (LXVI), (LXIX) e (LXXI). Os espectros foram medidos em dois solventes: n-hexano e metanol (Parte exp., pag. 67).

Como indica a tabela 6 a 2-etiltio-2-ciclopentenona (LXV) mostra, em n-hexano três bandas, em 332 nm, 279 nm e 232 nm. A terceira banda em 232 nm é semelhante a do tioéter (LXXI) e tiol (LXX) correspondentes e, portanto, pode ser atribuída à transição $n_S \longrightarrow \sigma^*$. É digno de nota que esta banda é também semelhante aquela em 2-mercaptociclopentanona (VII) (237 nm), contendo a ligação C-S aproximadamente equatorial (vide pag. 8). Entretanto, tanto a banda em 2-etiltio-2-ciclopentenona (LXV) como em 2-mercaptociclopentanona (VII) diferem da banda em 250 nm em 2-metiltiociclopentanona (XXV), o que confirma a dependência desta última banda da posição da ligação C-S em relação ao grupo carbonila.

A banda em 279 nm, no composto (LXV) que sofre um deslocamento batocrômico indo de n-hexano para o metanol, pode ser atribuída à transição $\pi \longrightarrow \pi^*$. A comparação desta banda com as bandas $\pi \longrightarrow \pi^*$ em ciclopenteno (LXVIII), 2-ciclopentenona (LXVI) e 1-etiltiociclopenteno (LXIX), indica que a introdução do grupo carbonila em ciclopenteno (comparação entre (LXVIII) e (LXVI)) conduz a um deslocamento da mesma banda de 26 nm, enquanto que a introdução do grupo SR em ciclopenteno (comparação entre (LXVIII) e (LXIX)) provoca um deslocamento

de 60 nm. Teríamos, portanto um valor total de 86 nm que corresponderia à introdução dos grupos CO e SR no ciclopenteno. Entretanto, passando-se de ciclopenteno (LXVIII) para 2-etiltio-2-ciclopentenona (LXV) nota-se um deslocamento maior de 94 nm. Este fato sugere que ocorre uma estabilização adicional do orbital π^* , quando os grupos SR e CO acham-se ligados conjuntamente à dupla ligação. Esta pode ser representada por (LXXIV), se bem que a participação de (LXXV), envolvendo atração de elétrons pelo átomo de enxofre não pode ser excluída.

(LXXIV)

(LXXV)

A banda em aproximadamente 332 nm no composto (LXV) é, provavelmente, devida à transição $n \rightarrow \pi^*$. O seu desaparecimento ao se passar de n-hexano para metanol, pode ser atribuído ao fato de que ao sofrer um deslocamento hipsocrômico ficou superposta pela banda $\pi \rightarrow \pi^*$ de alta intensidade que, por sua vez, tinha se deslocado para o visível. A comparação da banda $n \rightarrow \pi^*$ em 2-etiltio-2-ciclopentenona (LXV) com a banda correspondente em 2-ciclopentenona (LXVI), em 318 nm, indica um deslocamento batocrômico de 14 nm. Os dados das transições $n \rightarrow \pi^*$ para ciclopentanona (XXVI) e 2-metiltiociclopentanona (XXV) indicam que a introdução do grupo SMe em posi-

ção α a carbonila, conduz a um deslocamento de apenas 10 nm. Estes dados sugerem que no caso do grupo SR se achar ligado ao sistema conjugado, há uma estabilização adicional do orbital π^* delocalizado, confirmando assim as conclusões da transição $\pi \longrightarrow \pi^*$.

Podemos concluir que a 2-etiltio-2-ciclopentenona não apresenta nem o efeito de hiperconjugação, nem de transferência de carga, tanto no estado fundamental como excitado, observados em α -alquiltio-ciclanonas, fato este resultante da coplanaridade existente na sua molécula.

Parece-nos que das interações ocorrentes em α -alquiltio-ciclanonas, a única que permanece na 2-etiltio-2-ciclopentenona, é a interação no espaço entre os pares de elétrons solitários no enxofre e oxigênio carbonílico, o que é também uma consequência da coplanaridade e do paralelismo entre as ligações $C=O$ e SEt .

Os dados obtidos indicam uma interação entre o enxofre e o sistema conjugado, tanto no estado fundamental como excitado, não permitindo porém concluir, se além do efeito mesômero, há também atração eletrônica pelo átomo de enxofre.

Tabela 6

Espectros de absorção no ultravioleta de algumas cicloalcanonas e compostos relacionados.

Nº	COMPOSTOS	n-hexano	CH ₃ OH
		$\lambda_{\max}$ nm (ϵ)	$\lambda_{\max}$ nm (ϵ)
LXV		~332(398) 279(4321) 232(834)	- 283 (3946) 235 (1163)
LXVI		318(21) 211(11600)	306 (33 218 (8600)
XXV		310(309) 249(470)	307 (364) 250 (437)
XXVI		300(18) ^a	287 (18) ^a
LXXI		237(85)	
LXX		226(302) ^b	
VII		304(104) ^a 237 ^{sh} (268)	301 (135) 237 ^{sh} (312)
LXVIII		185 ^c	
LXIX		245 (2683) 226 (7050)	242 (3567) 224 (7250)

^aRef. 7; ^bOrganic Electronic Spectral Data, Eds. H.E. Ungnade e M.H.Kamlet, Interscience, New York, vol. III, 1956-1957; ^cJ. D. Idol, Jr., C.W. Roberts e E.T. McBee, J.Org.Chem., 1955, 20, 1743.

CAPÍTULO III

APRESENTAÇÃO DE SÍNTESES

Foram efetuadas as sínteses dos seguintes compostos: 2-mercaptociclopentanona (VII), 2-metiltiociclopentanona (XXV), 2-etiltiociclopentanona (III), 2-etiltio-2-ciclopentenona (LXV), 2-n-propilciclopentanona (XXVII), etiltiociclopentano (LXXI), ciclopentanotiol (LXX), 2-ciclopentenona (LXVI), 1-etiltiociclopenteno (LXIX) e 2-etilcânfora (XXIX). Os demais compostos achavam-se disponíveis em nossos laboratórios.

Os compostos (VII)⁵⁰, (XXV)⁵¹ e (III)⁵² foram sintetizados a partir da 2-clorociclopentanona⁵³ (LXXVI), obtida pela cloração da ciclopentanona (XXVI) (Parte exp. pag. 93), conforme o esquema 1 abaixo indicado, conduzindo a 35, 53 e 79% de rendimentos, respectivamente.

Efetuu-se a preparação de 2-etiltio-2-ciclopenteno-na (LXV) pelo método (A)⁵⁴ que consistiu na reação da 2-etiltiociclopentanona (III) com sulfato de dimetila e reação do sal de sulfônio formado (LXXVII) com N-etiltioftalimida⁵⁵ (LXXVIII) por nós preparada, a partir de ftalimida (LXXIX) e cloreto de etil sulfenila (Parte exp. pag. 96), com 23% de rendimento. Como este procedimento forneceu quantidade insuficiente do composto (LXV), achou-se de interesse tentar um método mais recente descrito na literatura (B)⁵⁶, de acordo com o qual num só passo, a partir de 2-etiltiociclopentanona (III) e cloreto de sulfenila, era possível obter 2-etiltio-2-ciclopentenona (LXV) (Parte exp. pag. 98) com 95% de rendimento.

ESQUEMA 2

A 2-n-propilciclopentanona (XXVII) (Parte exp.pag.98) foi preparada a partir da reação de alquilação da 2-carbetoxi-ciclopentanona (LXXX) com 1-iodopropano, em presença de terc-bu-tóxido de potássio e tetrahidrofurano como solvente, seguida por hidrólise⁵⁷ e descarboxilação do β -cetoéster formado (LXXXI), com 66% de rendimento (Esquema 3).

ESQUEMA 3

Etiltiociclopentano (LXXI) e ciclopentanotiol⁵⁸ (LXX) (Parte exp. pag. 99) foram obtidos a partir de bromociclopentano (LXXXII), pela reação com etilmercapteto de sódio e pela reação com tiourêia, através do sal de isotiourônio correspondente (LXXXIII), com 62 e 72% de rendimentos, respectivamente (Esquema 4).

ESQUEMA 4

A 2 ciclopentenona⁵⁹ (LXVI) (Parte exp. pag.101) foi preparada pela hidrólise ácida do etilenocetal da 2-ciclopentenona (LXXXV), o qual foi obtido pela reação de dehidrohalogenação do etilenocetal da 2-clorociclopentanona (LXXXIV), com 49% de rendimento (Esquema 5).

ESQUEMA 5

1-Etiltiociclopenteno⁶⁰ (LXIX) (Parte exp. pag. 103) foi sintetizado pelo aquecimento, em meio ácido, do dietiltioacetal da ciclopentanona (LXXXVI), com 87% de rendimento (Esquema 6).

ESQUEMA 6

A 2-etilcânfora^{6 1} (XXIX) (Parte exp. pag. 104) foi preparada com 15% de rendimento, pela reação do reagente de Grignard com a 2-bromocânfora^{6 2} (LXXXVII), a qual, por sua vez, foi obtida pela bromação direta da cânfora (XXVIII) (Esquema 7).

ESQUEMA 7

CAPÍTULO IV

PARTE EXPERIMENTAL

A - Instrumentos

Um espectrômetro "Varian" modelo "T-60" operando com uma fonte de radiofrequência de 60 MHz foi utilizado para a determinação dos espectros de ressonância magnética protônica (rmp).

Com a finalidade de testar a pureza dos compostos em pregou-se um cromatôgrafo "Varian", modelo "1868-40", equipado com um integrador digital eletrônico. Utilizou-se o detector de ionização de chama e o nitrogênio como gás de arraste. As colunas utilizadas foram: 5% QF-1, 3% SE-52 e 3% SE-30.

Os espectros no ultravioleta foram registrados em um espectrofotômetro "Beckman", modelo "DK-2A", utilizando celas calibradas de quartzo de 1,00 cm de espessura.

As determinações de massas foram efetuadas numa balança "Mettler H-34".

Os pontos de fusão foram determinados num aparelho "Koffler" e não foram corrigidos.

O tratamento estatístico dos dados experimentais foi

realizado na calculadora "Hewlett Packard", modelo "9820-A".

A análise elementar foi efetuada no laboratório de Microanálises do Instituto de Química da Universidade de São Paulo. Para a determinação de C e H foi utilizado um Analisador Elementar Perkin-Elmer, modelo 240.

B - Medidas no ultravioleta

Os solventes empregados foram n-hexano e metanol absolutos. Foram determinados os espectros de pelo menos três soluções de concentração diferente (10^{-4} a 10^{-2} M) para cada substância estudada. As absorptividades molares (ϵ , $\ell \times \text{mol} \times \text{cm}^{-1}$) foram calculadas pela regressão linear de mínimos quadrados a partir dos valores de absorbância nos espectros e das respectivas concentrações das soluções empregadas. Todas as medidas foram efetuadas a $25 \pm 1^\circ\text{C}$.

C - Medidas de basicidade por ressonância magnética nuclear.

1 - Notações

$\Delta\delta$ - Deslocamento químico total do hidrogênio ácido do doador de próton (em mm), em relação à referência interna, ciclohexano.

$\Delta\nu$ - Deslocamento químico total do hidrogênio ácido do doador de próton (em Hz), em relação à referência interna, ciclohexano.

$\Delta\nu_0$ - Deslocamento químico do hidrogênio ácido do doador (em Hz) em um solvente inerte à diluição infinita, em relação à referência interna, ciclohexano.

$\Delta\nu'$ - Deslocamento da ponte de hidrogênio (em Hz) ($\Delta\nu' = \Delta\nu - \Delta\nu_0$).

Δ_0 - Deslocamento da ponte de hidrogênio (em Hz) do doador de próton totalmente complexado com a base.

f - Fator de conversão (Hz/mm).

K_{ass} - Constante de associação do sistema doador-aceptor de próton, em um solvente inerte, no caso, tetracloreto de carbono.

r - Coeficiente de correlação da reta.

No que se refere aos índices, "CO" significa uma base carbonílica e "OH", o doador de próton p-clorofenol.

2 - Preparação de amostras do sistema ternário: doador-aceptor de próton-tetracloreto de carbono.

Foram preparadas soluções-mãe de p-clorofenol 0,060M e do aceptor de próton 0,60M, ambos em tetracloreto de carbono. Antes de se completar o volume para 10 ml da solução-mãe do

doador de próton, adicionava-se ca. de 0,2 ml de ciclohexano (referência interna). Destas soluções foram feitas as diluições necessárias para as medidas (Tabela 7).

Tabela 7

Volumes utilizados na preparação das amostras para medidas de basicidade e respectivas concentrações.

Volume do doador, ml	Volume do acceptor, ml	Volume do CCl ₄ , ml	CO	OH	n _{OH} /n _{CO}
0,50	0,50	0	0,30	0,030	0,100
0,50	0,45	0,05	0,27	0,030	0,111
0,50	0,40	0,10	0,24	0,030	0,125
0,50	0,35	0,15	0,21	0,030	0,143
0,50	0,30	0,20	0,18	0,030	0,167
0,50	0,25	0,25	0,15	0,030	0,200
0,50	0,20	0,30	0,12	0,030	0,250

3 - Descrição geral do método empregado nas identificações e medidas dos deslocamentos químicos do próton hidroxílicos do p-clorofenol.

A identificação do sinal do próton hidroxílico, era feita por comparação com os sinais das substâncias puras, sendo o único sinal que sofria uma mudança acentuada na sua posi-

ção. Em alguns sistemas doador-aceptor de próton a identificação era, entretanto, dificultada devido ao obscurecimento total do sinal. Após a verificação de que este fato devia-se principalmente à presença de traços de umidade, sanava-se o problema efetuando-se um tratamento prévio com peneiras moleculares 4A. Após a localização do sinal do próton hidroxílico do ácido associado no espectro, efetuava-se a leitura de sua posição em relação ao dos hidrogênios do ciclohexano (referência interna). Assim, traçavam-se duas paralelas: uma na posição do máximo do sinal do hidrogênio ácido do doador e a outra na dos hidrogênios de referência. Para se reduzir o erro do paralelismo das retas, procurava-se obter sinais de mesma intensidade (variando-se a sensibilidade do detector), medindo-se a distância entre elas, no máximo a 2 cm acima dos sinais. Lia-se, com a ajuda de um paquímetro, a distância entre estes dois sinais, em mm (Δl). Para cada amostra obtinha-se um valor médio de Δl , pelos registros e medidas de ca. de 5 espectros.

Empregava-se um tempo de varredura de 250 seg. e largura de varredura de 500 Hz, efetuando-se todas as medidas à temperatura constante de 35°C.

4 - Análise estatística dos dados experimentais

Os dados experimentais foram submetidos a um tratamento estatístico, cuja finalidade era a rejeição de valores discrepantes e a avaliação do erro de medida. Como critério de

erro, empregava-se a estimativa do desvio padrão (S) e, para a rejeição das medidas discrepantes, o teste "t" de Student⁶³.

Assim, analisavam-se as medidas de Δl e, pela aplicação do teste "t", desprezavam-se as que ficavam fora da faixa $\overline{\Delta l} \pm ts/\sqrt{n}$, para um grau de confiança de 99%⁶⁴.

Verificou-se a estimativa do desvio padrão (s) para $\overline{\Delta l}$ foi, em média, da ordem de 0,3-0,4 mm.

Em todos os gráficos, nos quais a relação entre as variáveis "x" e "y" parecia ser linear, era calculada a reta que melhor se ajustava ao conjunto de pontos apresentados. Para esta finalidade, empregava-se o programa da calculadora Hewlett Packard.

A equação da reta era expressa na forma $Y = mx + b$, sendo os valores e desvio padrão dos parâmetros "m" e "b", bem como o valor do coeficiente de correlação "r", fornecidos pelo programa.

5 - Determinação do deslocamento químico do próton hidroxílico do p-clorofenol em sistema ternário: doador-aceptor de próton - tetracloreto de carbono.

a) - Determinação de $\Delta \nu$

Mediam-se, diretamente nos espectros, os valores de Δl (em mm). Transformava-se o valor médio de Δl para $\Delta \nu$ (em Hz),

utilizando-se de um fator "f", de acordo com a expressão 1.

$$\Delta\nu = f \cdot \overline{\Delta\ell} \quad (1)$$

O valor de "f" utilizado era de 2,00 Hz/mm para a largura de varredura empregada de 500 HZ. O valor de $\Delta\nu_0$ usado foi de 180,0 Hz²⁰ e o de $\Delta\nu'$ obtido através da expressão 2.

$$\Delta\nu' = \Delta\nu - \Delta\nu_0 \quad (2)$$

O esquema 8 ilustra as relações existentes entre os deslocamentos químicos acima descritos.

ESQUEMA 8

6 - Determinação da constante de associação pelo emprego do método de Mathur e col.²¹.

Utilizando-se a expressão 3, efetuava-se o gráfico de $1/\Delta\nu'$ em função de $1/|\text{acceptor}|$. A divisão do coeficiente linear pelo coeficiente angular da reta obtida, fornecia o va-

lor de K_{ass} .

$$\frac{1}{\Delta\nu'} = \frac{1}{\Delta_o \cdot K_{ass}} \cdot \frac{1}{|acceptor|} + \frac{1}{\Delta_o} \quad (3)$$

Verificou-se que o desvio padrão para K_{ass} foi, em média, da ordem de $0,4 \text{ l} \times \text{mol}^{-1}$.

7 - Experiências realizadas

Experiência nº 1

Deslocamento da ponte de hidrogênio e constante de associação do sistema: p-clorofenol-2-mercaptociclopentanon (VII), em tetracloreto de carbono.

As amostras foram preparadas como está descrito na pag. 68.

Efetuaram-se as medidas dos deslocamentos químicos do próton hidroxílico do p-clorofenol (vide pag. 70) e calcularam-se os valores de $\Delta\nu$ e $\Delta\nu'$ de acordo com o procedimento descrito na pag. 71. Os resultados obtidos encontram-se na tabela 8.

Tabela 8

Deslocamentos químicos do sistema p-clorofenol-2-mercaptociclo
pentanona (VII), em CCl_4 , a diferentes relações molares.

$n_{\text{OH}}/n_{\text{CO}}$	$\Delta\nu$ (Hz)	$\Delta\nu'$ (Hz)
0,100	291,2	111,2
0,111	288,3	108,3
0,125	284,0	104,0
0,143	274,9	94,9
0,167	269,7	89,7
0,200	257,5	77,5
0,250	246,2	66,2

Efetuuou-se o gráfico de $1/\Delta\nu'$ em função de $1/|\text{CO}|$ (figura 2) e calculou-se a reta desta figura, de acordo com o procedimento descrito na pag. 71, obtendo-se o valor de K_{ass} reunido na tabela 1 (pag. 23).

Experiência nº 2

Deslocamento da ponte de hidrogênio e constante de as-
sociação do sistema: p-clorofenol-2-metiltiociclopenta-
nona (XXV) em tetracloreto de carbono.

Procedendo-se de acordo com a experiência nº 1, efe-
tuaram-se as medidas e os cálculos dos deslocamentos químicos,

FIGURA 2 - $1/\Delta\nu'$ vs. $1/|CO|$; sistema: p-clorofenol-2-mercapto
ciclopentanona, em CC_4 ($r = 0,995$).

cujos resultados acham-se na tabela 9.

Tabela 9

Deslocamentos químicos do sistema p-clorofenol-2-metiltiociclo
pentanona (XXV) , em CCl_4 , a diferentes relações molares.

$n_{\text{OH}}/n_{\text{CO}}$	$\Delta\nu$ (Hz)	$\Delta\nu'$ (Hz)
0,100	320,7	140,7
0,111	316,2	136,2
0,125	312,4	132,4
0,143	306,3	126,3
0,167	300,9	120,9
0,200	293,4	113,4
0,250	282,6	102,6

Efetuuou-se o gráfico de $1/\Delta\nu'$ em função de $1/|\text{CO}|$ (figura 3) e o valor de K_{ass} , obtido segundo o procedimento descrito na pag. 72, acha-se na tabela 1 (pag. 23).

Experiência nº 3

Deslocamento da ponte de hidrogênio e constante de associação do sistema: p-clorofenol-2-etiltiociclopentanona (III), em tetracloreto de carbono.

Procedendo-se de acordo com a experiência nº 1, efe-

FIGURA 3 - $1/\Delta\nu'$ vs. $1/|C_0|$; sistema: p-clorofenol-2-metiltio
ciclopentanona, em CCl_4 ($r = 0,999$).

tuaram-se as medidas e os cálculos dos deslocamentos químicos cujos resultados encontram-se na tabela 10.

Tabela 10

Deslocamentos químicos do sistema p-clorofenol-2-etiltiociclopentanona (III), em CCl_4 , a diferentes relações molares.

$n_{\text{OH}}/n_{\text{CO}}$	$\Delta\nu$ (Hz)	$\Delta\nu'$ (Hz)
0,100	320,6	140,6
0,111	316,0	136,0
0,125	311,0	131,0
0,143	306,8	126,8
0,167	302,0	122,0
0,200	293,3	113,3
0,250	281,5	101,5

Efetuuou-se o gráfico de $1/\Delta\nu'$ em função de $1/|\text{CO}|$ (figura 4) e o valor de K_{ass} , obtido segundo o procedimento descrito na pag. 72, acha-se na tabela 1 (pag. 23).

Experiência nº 4

Deslocamento da ponte de hidrogênio e constante de associação do sistema: p-clorofenol-2-n-propilciclopentanona (XXVII), em tetracloreto de carbono.

Procedendo-se de acordo com a experiência nº 1, efe-

FIGURA 4 - $1/\Delta\nu'$ vs. $1/|CO|$; sistema: p-clorofenol-2-etiltio-ciclopentanona, em CCl_4 ($r = 0,997$).

tuaram-se as medidas e os cálculos dos deslocamentos químicos cujos resultados encontram-se tabela 11.

Tabela 11

Deslocamentos químicos do sistema, p-clorofenol-2-n-propiciclo_u pentanona (XXVII), em CCl_4 , a diferentes relações molares.

$n_{\text{OH}}/n_{\text{CO}}$	$\Delta\nu$ (Hz)	$\Delta\nu'$ (Hz)
0,100	342,0	162,0
0,111	337,6	157,6
0,125	333,4	153,4
0,143	327,2	147,2
0,167	320,0	140,0
0,200	314,4	134,4
0,250	304,0	124,0

Efetuuou-se o gráfico de $1/\Delta\nu'$ em função de $1/|\text{CO}|$ (figura 5) e o valor de K_{ass} , obtido segundo o procedimento descrito na pag. 72, acha-se na tabela 1 (pag. 23).

Experiência nº 5

Deslocamento da ponte de hidrogênio e constante de associação do sistema: p-clorofenol-cânfora (XXVIII), em tetracloreto de carbono.

Procedendo-se de acordo com a experiência nº 1, efetuaram-se as medidas e os cálculos dos deslocamentos químicos

FIGURA 5 - $1/\Delta\nu'$ vs. $1/|CO|$; sistema: p-clorofenol-2-n-propil
ciclopentanona, em CCl_4 ($r = 0,997$).

cujos resultados encontram-se na tabela 12.

Tabela 12

Deslocamentos químicos do sistema p-clorofenol-cânfora (XXVII), em CCl_4 , a diferentes relações molares.

$n_{\text{OH}}/n_{\text{CO}}$	$\Delta\nu$ (Hz)	$\Delta\nu'$ (Hz)
0,100	346,9	166,9
0,111	343,9	163,9
0,125	340,5	160,5
0,143	334,3	154,3
0,167	329,4	149,4
0,200	319,2	139,2
0,250	310,5	130,5

Efetuuou-se o gráfico de $1/\Delta\nu'$ em função de $1/|\text{CO}|$ (figura 6) e o valor de K_{ass} , obtido segundo o procedimento descrito na pag. 72, acha-se na tabela 1 (pag. 23).

Experiência nº 6

Deslocamento da ponte de hidrogênio e constante de associação do sistema: p-clorofenol-2-etilcânfora (XXIX), em tetracloreto de carbono.

Procedendo-se de acordo com a experiência nº 1, efetuaram-se as medidas e os cálculos dos deslocamentos químicos

FIGURA 6 - $1/\Delta\nu'$ vs. $1/|CO|$; sistema: p-clorofenol-cânfora, em CCl_4 ($r = 0,998$).

cujos resultados encontram-se na tabela 13.

Tabela 13

Deslocamentos químicos do sistema p-clorofenol-2-etilcânfora (XXIX), em CCl_4 , a diferentes relações molares.

$n_{\text{OH}}/n_{\text{CO}}$	$\Delta\nu$ (Hz)	$\Delta\nu'$ (Hz)
0,100	326,6	146,6
0,111	324,2	144,2
0,125	320,2	140,2
0,143	313,6	133,6
0,167	310,6	130,6
0,200	303,7	123,7
0,250	291,4	111,4

Efetuuou-se o gráfico de $1/\Delta\nu'$ em função de $1/|\text{CO}|$ (figura 7) e o valor de K_{ass} , obtido segundo o procedimento descrito na pag. 72, acha-se na tabela 1 (pag. 23).

Experiência nº 7

Deslocamento da ponte de hidrogênio e constante de associação do sistema: p-clorofenol-2-metiltiocânfora (VI), em tetracloreto de carbono.

Procedendo-se de acordo com a experiência nº 1, efetuaram-se as medidas e os cálculos dos deslocamentos químicos,

FIGURA 7 - $1/\Delta\nu'$ vs. $1/[CO]$; sistema: p-clorofenol-2-etilcânfora, em CCl_4 ($r = 0,995$).

cujos resultados encontram-se na tabela 14.

Tabela 14

Deslocamentos químicos do sistema p-clorofenol-2-metiltiocânfo ra (VI), em CCl_4 , a diferentes relações molares.

$n_{\text{OH}}/n_{\text{CO}}$	$\Delta\nu$ (Hz)	$\Delta\nu'$ (Hz)
0,100	263,6	83,6
0,111	258,6	78,6
0,125	252,4	72,4
0,143	246,5	66,5
0,167	243,8	63,8
0,200	235,0	55,0
0,250	227,2	47,2

Efetuu-se o gráfico de $1/\Delta\nu'$ em função de $1/|\text{CO}|$ (figura 8) e o valor de K_{ass} , obtido segundo o procedimento descrito na pag. 72, acha-se na tabela 1 (pag. 23).

Experiência nº 8

Deslocamento da ponte de hidrogênio e constante de associação do sistema: p-clorofenol-2-ciclopentenona (LXVI), em tetracloreto de carbono.

Procedendo-se de acordo com a experiência nº 1, efetuaram-se as medidas e os cálculos dos deslocamentos químicos,

FIGURA 8 - $1/\Delta\nu'$ vs. $1/|CO|$; sistema: p-clorofenol-2-metiltio_
cânfora, em CCl_4 ($r = 0,996$).

cujos resultados encontram-se na tabela 15.

Tabela 15

Deslocamentos químicos do sistema p-clorofenol-2-ciclopenteno-na (LXVI), em CCl_4 , a diferentes relações molares.

$n_{\text{OH}}/n_{\text{CO}}$	$\Delta\nu$ (Hz)	$\Delta\nu'$ (Hz)
0,100	368,8	188,8
0,111	362,2	182,2
0,125	359,2	179,2
0,143	352,6	172,6
0,167	348,8	168,8
0,200	335,6	156,6
0,250	322,6	142,6

Efetuuou-se o gráfico de $1/\Delta\nu'$ em função de $1/|\text{CO}|$ (figura 9) e o valor de K_{ass} , obtido segundo o procedimento descrito na pag. 72, acha-se na tabela 1 (pag. 23).

Experiência nº 9

Deslocamento da ponte de hidrogênio e constante de associação do sistema: p-clorofenol-2-etiltio-2-ciclopentenona (LXV), em tetracloreto de carbono.

Procedendo-se de acordo com a experiência nº 1, efetuaram-se as medidas e os cálculos dos deslocamentos químicos,

FIGURA 9 - $1/\Delta\nu'$ vs. $1/|CO|$; sistema: p-clorofenol-2-ciclopentona, em CCl_4 ($r = 0,995$).

cujos resultados encontram-se na tabela 16.

Tabela 16

Deslocamentos químicos do sistema p-clorofenol-2-etiltio-2-ciclopentenona (LXI), em CCl_4 , a diferentes relações molares.

$n_{\text{OH}}/n_{\text{CO}}$	$\Delta\nu$ (Hz)	$\Delta\nu'$ (Hz)
0,100	343,1	163,1
0,111	337,8	157,8
0,125	330,5	154,5
0,143	326,1	146,1
0,167	322,1	142,1
0,200	312,6	132,6
0,250	300,0	120,0

Efetuuou-se o gráfico de $1/\Delta\nu'$ em função de $1/|\text{CO}|$ (figura 10) e o valor de K_{ass} , obtido segundo o procedimento descrito na pag. 72, acha-se na tabela 1 (pag. 23).

D - Compostos

1 - Solventes e reagentes não purificados

Foram empregados: ciclohexano (Merck, uvasol); tetracloreto de carbono (Merck, uvasol); metanol (Merck, uvasol); n-hexano (Merck, uvasol); N,N-dimetilformamida (Merck uvasol); terc-butóxido de potássio (Ventron, Alfa Products); metanotiol (Eastman Kodak); etanotiol (Aldrich); diclorometano (Aldrich);

FIGURA 10 - $1/\Delta\nu'$ vs. $1/|CO|$; sistema: p-clorofenol-2-etiltio-2-ciclopentenona, em CCl_4 ($r = 0,998$).

ftalimida (Merck); tiourêia (Eastman Kodak).

2 - Reagentes por nós purificados

p-Clorofenol (Carlo-Erba) - secou-se em dissecador a pressão reduzida, sobre pentóxido de fósforo durante uma noite. Destilou-se, recolhendo-se a fração de P.E. 216°C (lit.^{6,5} P.E. $216-7^{\circ}\text{C}$).

d-Cânfora (Eastman Kodak) - foi sublimada a pressão reduzida: PF = $178-179^{\circ}\text{C}$.

Foram redestilados os seguintes reagentes: iodoetano (BDH) PE = $71-72^{\circ}\text{C}$; 1-iodopropano (Aldrich) PE = $101-102^{\circ}\text{C}$; bromociclopentano (BDH) PE = $135-136^{\circ}\text{C}$; ciclopentanona (BDH) PE = 131°C ; trietilamina (BDH) PE = $87-88^{\circ}\text{C}$, sulfato de dimetil (BDH) PE = $187-188^{\circ}\text{C}$; cloreto de sulfurila (Eastman Kodak) PE = 69°C ; dietileno glicol (Carlo Erba) PE = $132-133^{\circ}\text{C}/14\text{ mmHg}$; etilenocetal da 2-clorociclopentanona (Aldrich) PE = $84-85^{\circ}\text{C}/12\text{ mmHg}$ e 2-carbetoxiciclopentanona (disponível no laboratório) PE = $83-85^{\circ}\text{C}/5\text{ mmHg}$.

2-Metilcânfora (VII) foi preparada e purificada pelo Prof. Dr. Hans Viertler PE = $83-84^{\circ}\text{C}/1\text{ mmHg}$.

E - Sínteses1 - 2-Mercaptociclopentanona (VII)a) - 2-Clorociclopentanona (LXXVI)

Seguindo o procedimento indicado por Godchot e Tabou-ry⁵³, deixou-se passar, aproximadamente, 10,0 g (0,28 átomo-gra^{ma}) de cloro gasoso em 20,0 g (0,23 mol) de ciclopentanona (XXVI), mantendo-se a temperatura constante em 25°C. Jogou-se a mistura reacional em excesso de água e extraiu-se com éter. O extrato etéreo foi lavado com água, solução saturada de bicarbonato de sódio, solução saturada de cloreto de sódio e seco com sulfato de magnésio anidro. O éter foi removido e o produto destilado a pressão reduzida, fornecendo 11,3 g (40%) de 2-clorociclopentanona (LXXVI), PE 79-80°C/12 mmHg (lit.⁵³ PE 77-79°C/10 mmHg), cromatograficamente pura (5% QF-1, 120°C).
rmp $\delta(\text{CCl}_4)$: 4,05 (1H, triplete); 2,9-1,3 (6H, multiplete).

b) - 2-Mercaptociclopentanona (VII)⁵⁰

A 100 ml de metanol absoluto adicionaram-se 5,0 g (0,22 átomo-grama) de sódio e, após a reação, introduziu-se, a -15°C, ácido sulfídrico até saturação e, simultaneamente, juntaram-se 23,8 g (0,20 mol) de 2-clorociclopentanona (LXXVI), durante duas horas, mantendo-se a temperatura entre -15 e -5°C.

Completada a adição, agitou-se a mistura de reação por mais duas horas, introduzindo-se ácido sulfídrico. O cloreto de sódio formado foi filtrado, lavado com éter e o filtrado resultante jogado em 200 ml de água. A seguir, o produto bruto foi várias vezes extraído em éter e este lavado com água e seco com sulfato de sódio anidro. Evaporou-se o éter e submeteu-se o resíduo à destilação a pressão reduzida, obtendo-se 8,2 g (35%) da 2-mercaptociclopentanona (VII), de PE 83-84⁰ C/ 12 mmHg (lit.⁵⁰ 85-85⁰C/12 mmHg). A pureza deste composto foi testada por cromatografia em camada delgada, empregando-se placas preparativas de sílica-gel e como eluentes misturas de diferentes proporções de benzeno a acetato de etila, observando-se uma única mancha. rmp $\delta(\text{CCl}_4)$: 3,27 (1H, dois tripletes, $J = 3,5$ Hz); 2,01 (1H, duplete, $J = 3,5$ Hz); 2,9-1,1 (6H, multiplete). O duplete desapareceu com a adição de D_2O .

2 - 2-Metiltiociclopentanona (XXV)⁵¹

A uma solução de 15,0 g (0,28 mol) de metóxido de sódio em 250 ml de metanol absoluto, resfriada a -40⁰C, foram adicionados, sob agitação, 24,1 ml (0,45 mol) de metanotiol. Após um período de 15 minutos, adicionou-se, gota a gota, uma solução de 33,0 g (0,28 mol) de 2-clorociclopentanona (LXXVI) em 60 ml de metanol absoluto, mantendo-se a temperatura abaixo de -35⁰C. Completada a adição, a mistura reacional foi agitada, à temperatura ambiente, por uma noite. Subsequentemente, juntou-se 200 ml de uma solução saturada de cloreto de sódio e extraiu-se o óleo formado com éter. A solução etérea foi seca com

sulfato de magnésio anidro, filtrada e evaporada. O líquido residual forneceu, na destilação, 19,3 g (53%) de 2-metilciclopentanona (XXV), PE 70-71°C/6 mmHg (lit.⁶⁶ PE 71-72°C/6 mmHg), cromatograficamente pura (5% QF-1, 90°C). rmp $\delta(\text{CCl}_4)$: 2,87 (1H, multiplete); 2,12 (3H, singlete); 2,5-1,6 (6H, multiplete).

3 - 2-Etiltiociclopentanona (III)⁵²

A uma solução de etilmercapteto de sódio, obtida a partir de 5,75 g (0,25 átomo-grama) de sódio, 17,0 g (0,27 mol) de etanotiol e 100 ml de metanol absoluto, adicionaram-se, gota a gota, 30,0 g (0,25 mol) de 2-clorociclopentanona (LXXVI), dissolvidos em 35 ml de metanol absoluto, sob agitação e resfriamento a -10°C. Completada a adição, a mistura reacional foi mantida a temperatura ambiente por duas horas. Após a evaporação do metanol a pressão reduzida, diluiu-se o produto bruto com água e extraiu-se com éter. O extrato etéreo resultante foi lavado com água, solução saturada de cloreto de sódio e seco com sulfato de magnésio anidro. O éter foi removido e o produto destilado a pressão reduzida, fornecendo 28,5 g (79%) de 2-etiltiociclopentanona (III), PE 87-89°C/8 mmHg, (lit.⁵⁴ PE 57-59°C/4 mmHg), cromatograficamente pura (5% QF-1, 120°C). rmp $\delta(\text{CCl}_4)$: 3,01 (1H, multiplete); 2,58 (2H, quarteto, J = 7 Hz); 1,25 (3H, triplete, J = 7 Hz); 2,4-1,5 (6H, multiplete).

4 - 2-Etiltio-2-ciclopentanona (LXV)Método Aa) - N-Etiltioftalimida (LXXVIII)⁵⁵

A uma solução de 12,4 g (0,2 mol) de etilmercaptana em 150 ml de n-heptano a 0°C, adicionaram-se, sob agitação, aproximadamente 14,5 g (0,2 mol) de cloro gasoso. Resultou uma solução alaranjada, a qual foi, em seguida, gotejada a uma solução de 29,4 g (0,2 mol) de ftalimida (LXXIX) e 27,0 g (0,27 mol) de trietilamina em 120 ml de dimetil formamida. Após agitação por 30 minutos, transferiu-se a mistura de reação para um bequer grande e, com agitação, adicionaram-se 1 litro e meio de água gelada. A N-etiltioftalimida impura que se separou foi filtrada, seca e, em seguida, recristalizada de n-heptano, fornecendo 16,0g (39%) do produto puro, PF 114-115°C (lit.⁵⁵ PF 115°C).

b) - Sulfato monometílico de metiletil-2-oxociclopentil sulfonio (LXXVII)⁵⁴

Uma mistura de 5,76 g (0,04 mol) de 2-etiltiociclopentanona (III) (vide pag. 95) e 5,17 g (0,041 mol) de sulfato de dimetila, recém-destilado, foi agitada durante dois dias à temperatura ambiente. O sal foi obtido em rendimento quantitativo como um óleo viscoso ligeiramente amarelado. Este foi iden

tificado pela transformação no picrato de metiletil-2-oxociclopentil sulfônio da seguinte maneira: juntaram-se 0,4 g (1,48 mmol) de sulfato monometílico de metiletil-2-oxociclopentil sulfônio (LXXVII) a uma solução aquosa saturada de ácido pícrico. Após adição de algumas gotas de álcool etílico, separou-se um sólido que foi filtrado e, em seguida, recristalizado de etanol obtendo-se o picrato de metiletil-2-oxociclopentil sulfônio, PF 109-110°C (lit.⁵⁴ 109-110°C).

c) - 2-Etiltio-2-ciclopentenona (LXV)⁵⁴

A uma mistura de 10,8 g (0,04 mol) de sulfato monometílico de metiletil-2-oxociclopentil sulfônio (LXXVII) e 8,5 g (0,04 mol) de N-etiltioftalimida (LXXVIII) em 25 mL de diclorometano, gotejaram-se, com agitação e resfriamento, uma solução de 4,0 g (0,04 mol) de dietilamina em 4 mL de diclorometano. Completada a adição, a mistura reacional foi agitada a temperatura ambiente por um dia, filtrando-se o precipitado branco de ftalimida formado e concentrando-se o filtrado. Extraíu-se o produto bruto com éter, lavando-se a fase etérea com solução de hidróxido de sódio 10%, solução de ácido clorídrico 10% e secando-se com sulfato de sódio anidro. O éter foi removido e o produto destilado a pressão reduzida, obtendo-se 1,3 g (23%) de 2-etiltio-2-ciclopentenona (LXV) de PE 124-125°C/14 mmHg (lit.⁵⁴ PE 127-128°C/15 mmHg), cromatograficamente pura (5% QF-1, 110°C). rmp $\delta(\text{CCl}_4)$: 7,10 (1H, triplete); 2,84 (2H, quarteto, J = 7 Hz); 2,9-1,8 (4H, multiplete); 1,29 (3H, triplete, J = 7 Hz).

Método B⁵⁶

A uma solução de 11,0 g (0,076 mol) de 2-etiltiociclopentanona (III) (vide pag. 95) em 100 ml de diclorometano, resfriada a -78°C , gotejaram-se, sob agitação, 10,3 g (0,076 mol) de cloreto de sulfurila. Em seguida, agitou-se a mistura por mais 5 minutos. Após remoção do resfriamento, deixou-se por uma hora à temperatura ambiente. A solução resultante, vermelho púrpura, foi concentrada na trompa d'água, abaixo da temperatura ambiente e o resíduo destilado a pressão reduzida, obtendo-se 10,1 g (95%) de 2-etiltio-2-ciclopentenona (LXV), PE $84-85^{\circ}\text{C}/3\text{ mmHg}$ (lit.⁵⁴ PE $127-128^{\circ}\text{C}/15\text{ mmHg}$), cromatograficamente pura (5% QF-1, 110°C).

5 - 2-n-Propilciclopentanona (XXVII)a) 2-n-Propil-2-carbetoxiciclopentanona (LXXXI)

A uma suspensão de 6,5 g (0,06 mol) de terc-butoxido de potássio em 80 ml de tetrahydrofurano, à temperatura ambiente e sob agitação contínua, adicionaram-se, gota a gota, 9,37 g (0,06 mol) de 2-carbetoxiciclopentanona (LXXX). Completada a adição, refluxou-se a mistura por duas horas, deixou-se esfriar e gotejaram-se 14,3 g (0,08 mol) de 1-iodopropano, seguindo-se refluxo por doze horas. A solução resultante foi adicionada a uma solução saturada de cloreto de sódio, o produto bruto extraído com éter e este lavado com solução saturada de cloreto

de sódio e seco com sulfato de magnésio anidro. O éter foi removido e o resíduo fracionado à pressão reduzida, fornecendo 9,8 g (83%) de 2-n-propil-2-carbetoxiciclopentanona (LXXXI), de PE 96-97°C/2 mmHg, cromatograficamente puro (3% SE-30, 110°C). rmp $\delta(\text{CCl}_4)$: 4,12 (2H, quarteto, $J = 7$ Hz); 1,25 (3H, triplete, $J = 7$ Hz), 2,9-1,0 (10H, multiplete); 0,93 (3H, triplete).

b) Hidrólise e descarboxilação de 2-n-propil-2-carbetoxiciclopentanona^{5 7} (LXXXI).

Uma mistura de 10,8 g (0,054 mol) de 2-n-propil-2-carbetoxiciclopentanona (LXXXI) e 22 ml de ácido clorídrico concentrado, foi mantida, sob refluxo e agitação contínua, por doze horas. Subsequentemente, jogou-se a mistura de reação em solução saturada de cloreto de sódio e extraiu-se a fase orgânica com éter. O extrato etéreo foi lavado com solução saturada de cloreto de sódio e seco com sulfato de magnésio anidro. O éter foi evaporado e o resíduo fracionado a pressão reduzida, obtendo-se 4,5 g (66%) de 2-n-propilciclopentanona (XXVII) de PE 64-66°C/15 mmHg (lit.^{6 7} 66°C/15 mmHg), cromatograficamente puro (3% SE-30, 110°C). rmp $\delta(\text{CCl}_4)$: 0,93 (3H, triplete); 2,8-0,8 (11H, multiplete).

6 - Etiltiociclopentano (LXXI)

A uma solução de etilmercapteto de sódio, obtida a

partir de 3,45 g (0,15 átomo-grama) de sódio, 11,9 g (0,17 mol) de etanotiol e 120 ml de etanol absoluto, gotejaram-se, 22,4 g (0,15 mol) de bromociclopentano (LXXXII), sob agitação e resfriamento a -10°C . A mistura reacional foi mantida a temperatura ambiente por uma noite. Após a evaporação do etanol a pressão reduzida, jogou-se o produto bruto em água e extraiu-se com éter. O extrato etéreo resultante foi lavado com água e seco com sulfato de sódio anidro. O éter foi removido e o produto destilado a pressão reduzida, fornecendo 14,4 g (72%) de etiltiociclopentano (LXXI), PE $58-60^{\circ}\text{C}/12\text{ mmHg}$ (lit.⁶⁸ $60^{\circ}\text{C}/12\text{ mmHg}$), cromatograficamente puro (5% QF-1, 70°C).

rmp $\delta(\text{CCl}_4)$: 3,07 (1H, quinteto); 2,51 (2H, quarteto), 1,25 (3H, triplete); 2,2-1,4 (8H, multiplete).

7 - Ciclopentanotiol (LXX).

a) Hidrobrometo de ciclopentilisotiourônio⁵⁸ (LXXXIII).

Aqueceu-se, sob refluxo, uma mistura de 14,9 g (0,1 mol) de brometo de ciclopentila (LXXXII), 7,6 (0,1 mol) de tiourêia em 10 ml de água. Depois de duas horas, tendo desaparecido a linha de separação entre as duas camadas líquidas, deixou-se em repouso na geladeira por uma noite. O sólido separado foi filtrado e o filtrado concentrado. Ao esfriar, separou-se um sólido pastoso, o qual foi digerido várias vezes em éter e, depois seco na estufa a 100°C e, em seguida, no dessecador a vácuo sobre ácido sulfúrico concentrado. Foram obtidas 7,2 g (32%) do hidrobrometo de ciclopentilisotiourônio

(LXXXIII) de PF 144-146°C.

b) Hidrólise do sal de isotiourônio⁵⁸

Foi aquecida, sob refluxo, durante duas horas, uma mistura de 14,0 g (0,062 mol) de hidrobrometo de ciclopentil-isotiourônio (LXXXIII) e 6,0 g (0,107 mol) de hidróxido de potássio em 105 ml de água. A seguir, com agitação e resfriamento, acidulou-se a solução resultante com ácido clorídrico diluído (10%) e extraiu-se o produto bruto com éter. O extrato etéreo foi lavado com água e seco com cloreto de cálcio anidro. O solvente e o resíduo foram destilados em atmosfera de nitrogênio a pressão ambiente, fornecendo 3,9 g (62%) de ciclopentanotiol (LXX) de PE 124-126°C (lit.⁶⁹ PE 128-130°C). A cromatografia deste produto em camada delgada, empregando-se placas preparativas de sílica-gel e como eluentes misturas de diferentes proporções de benzeno a acetato de etila, forneceu uma única mancha.

rmp $\delta(\text{CCl}_4)$: 3,19 (1H, dois quintetos, $J = 5,5$ Hz); 1,40 (1H, duplete, $J = 5,5$ Hz); 2,5-0,5 (8H, multiplete).

O duplete desapareceu com a adição de D_2O .

8 - 2-Ciclopentenona (LXVI)

a) Etilenocetal da 2-ciclopentenona⁵⁹ (LXXXV).

Dissolveu-se com aquecimento 20,0 g (0,035 mol) de

hidróxido de potássio em 40 ml de dietileno glicol e, em seguida, adicionaram-se 20,0 g (0,12 mol) de etilenocetal da 2-clorociclopentanona (LXXXIV) e uma ponta de espátula de cloreto de amônio. Refluxou-se a mistura reacional por duas horas em banho de óleo a 200°C e destilou-se, recolhendo-se a fração que passou até 110°C a 12 mmHg. O produto bruto foi dissolvido em éter e o extrato etéreo seco com sulfato de sódio anidro. Após evaporação do éter, submeteu-se o resíduo à destilação sob pressão reduzida, obtendo-se 9,3 g (62%) de etilenocetal da 2-ciclopentenona (LXXXV), PE 54-55°C/12 mmHg (lit.⁵⁹ 55°C/11mmHg), cromatograficamente puro (5% QF-1, 110°C).

rmp $\delta(\text{CCl}_4)$: 5,91 (1H, sexteto); 5,56 (1H, sexteto); 3,82 (4H, singlete); 2,5-2,1 (2H, multiplete); 2,0-1,7 (2H, multiplete).

b) Hidrólise do etilenocetal da 2-ciclopentenona⁵⁹
(LXXXV).

Resfriou-se a 0°C, 9,3 g (0,074 mol) do etilenocetal da 2-ciclopentenona (LXXXV) e, com agitação, adicionaram-se 1,4 ml de uma solução aquosa de ácido oxálico 0,08%. Deixou-se a temperatura ambiente durante várias horas, observando-se que a mistura tornou-se homogênea por aquecimento espontâneo. Neutralizou-se a solução resultante com carbonato de cálcio e filtrou-se o sólido formado. O filtrado foi saturado com sulfato de sódio cristalizado e extraído com diclorometano. Este foi seco com sulfato de sódio anidro, destilado e o resíduo fracionado a pressão ambiente, obtendo-se 3,0 g (49%) de 2-ciclopentenona.

tenona (LXVI), PE 148-149⁰C (lit.⁵⁹ PE 151⁰C), cromatograficamente pura (5% QF-1, 90⁰C).

rmp $\delta(\text{CCl}_4)$: 7,65 (1H, quinteto); 6,10 (1H, sexteto); 2,70 (2H, septeto); 2,23 (2H, quinteto).

9. 1-Etiltiociclopenteno (LXIX).

a) Dietiltio-acetal da ciclopentanona⁶⁰ (LXXXVI).

Uma mistura de 33,0 g (0,39 mol) de ciclopentanona (XXVI) e 58,0 g (0,94 mol) de etilmercaptana, à qual adicionaram-se 7,8 g de zinco pulverizado, foi aquecida cautelosamente, até se iniciar uma reação exotérmica. Cessada esta, a mistura de reação foi aquecida por 15 minutos entre 40-45⁰C. A fase orgânica foi separada, extraída com éter, sendo este lavado com uma solução de hidróxido de potássio 20%. À fase aquosa foram adicionados água e éter. Os extratos etéreos foram reunidos e secos com carbonato de potássio anidro. A remoção do éter rendeu um resíduo que foi destilado a pressão reduzida com uma coluna vigreux, fornecendo 68,2 g (92%) de dietiltio-acetal da ciclopentanona (LXXXVI), PE 108-110⁰C/12 mmHg. (lit.⁶⁰ 109-111⁰C/12 mmHg), cromatograficamente puro (3% SE-52, 100⁰C).

rmp $\delta(\text{CCl}_4)$: 2,59 (4H, quarteto, J = 7Hz); 1,24 (6H, triplete, J = 7 Hz); 2,1-1,5 (8H, multiplete).

b) 1-Etiltiociclopenteno⁶⁰ (LXIX).

Em um balão conectado a uma coluna vigreux, um con-

densador e um balão receptor, colocou-se uma mistura de 40,0 g (0,21 mol) de dietiltio-acetal da ciclopentanona (LXXXVI) e 10,0 g de bisulfato de potássio. Aqueceu-se o frasco de reação em um banho de óleo, à temperatura de 120-170°C, até cessar a destilação. O produto impuro, ao qual adicionaram-se 5,0 g de bisulfato de potássio, foi redestilado a pressão reduzida, com uma coluna de widmer, obtendo-se 23,5 g (87%) de 1-etiltiociclopenteno (LXIX), PE 58-60°C/12 mmHg (lit.⁶⁰ 59-61°C/12 mmHg), cromatograficamente puro (3% Se-52, 90°C).

rmp (CCl₄): 5,31 (1H, triplete); 2,72 (2H, quarteto, J = 7 Hz); 2,6-1,5 (6H, multiplete); 1,28 (3H, triplete, J = 7 Hz).

10. 2-Etilcânfora (XXIX)

a) 2-Bromocânfora⁶² (LXXXVII)

A 26,7 g (0,17 mol) de d-cânfora (XXVIII) aquecida a 65-70°C, adicionaram-se, gradualmente, de um funil conta-gotas, 27,6 g (0,17 mol) de bromo. Manteve-se este aquecimento até eliminação do ácido bromídrico. A seguir, jogou-se a massa fundida resultante em 350 ml de água. A α-bromo-d-cânfora separada foi filtrada, lavada com água recristalizada de metanol e seca em dessecador a vácuo sobre ácido sulfúrico concentrado. Foram obtidos 19,3 g (48%) de 2-bromocânfora (LXXXVII) de ponto de fusão 75-76°C (lit.⁶² PF 75,8°C).

rmp δ(CCl₄): 4,48 (1H, multiplete); 2,5-1,2 (5H, multiplete); 1,06 (3H, singlete); 0,94 (3H, singlete); 0,91 (3H, singlete).

b) 2-Etilcânfora⁶¹ (XXIX)

O reagente de Grignard, preparado a partir de 2,4 g (0,098 mol) de magnésio e 15,3 g (0,098 mol) de iodeto de etila em 30 ml de éter seco, foi adicionado, gota a gota, a uma solução resfriada a 0°C de 18,4 g (0,079 mol) de 2-bromocânfora (LXXXVII) em 60 ml de éter anidro. A mistura permaneceu a 0°C por uma noite, formando-se um precipitado branco acinzentado de haleto de magnésio. A reação completou-se ao ser aquecida por poucos minutos. A mistura resultante foi jogada em ácido clorídrico diluído (10%), a fase etérea lavada com água e seca com sulfato de sódio anidro. A remoção do éter rendeu um sólido branco, o qual recristalizou-se de álcool etílico. O produto puro foi seco em dessecador a vácuo sobre ácido sulfúrico concentrado, obtendo-se a 2-etil-d-cânfora (XXIX), de PF 147-148°C (na lit.⁶¹ α -etil-d-cânfora é descrita como um líquido, PE 226-231°C). O composto sublima a 100°C no vácuo.

Análise Elementar

calculado para $C_{12}H_{20}O$: C 79,94% H 11,17%

encontrado : C 79,85% H 11,09%

rmp $\delta(CCl_4)$: 2,4-1,2 (8H, multiplete); 1,01 (3H, triplete); 0,93 (3H, singlete); 0,86 (3H, singlete); 0,83 (3H, singlete).

SUMÁRIO

Este trabalho investiga as interações eletrônicas em algumas cetonas cíclicas, substituídas em α por um átomo de enxofre, pela comparação com os compostos substituídos correspondentes.

Os compostos estudados eram: ciclopentanona (I), 2-mercaptopiclopentanona (II), 2-metiltiopiclopentanona (III), 2-etiltiopiclopentanona (IV), 2-n-propiltiopiclopentanona (V), cânfora (VI), 2-etilcânfora (VII), 2-metiltiocânfora (VIII), ciclohexanona (IX), 2-metilciclohexanona (X), 2-etiltiociclohexanona (XI), 2-hexanona (XII), etiltioacetona (XIII), 3-tiaciclopentanona (XIV), 3-tiaciclohexanona (XV), 2-ciclopentenona (XVI), 2-etiltio-2-ciclopentenona (XVII), 1-etiltiopiclopenteno (XVIII), ciclopenteno (XIX), ciclopentanotiol (XX) e etiltiopiclopentano (XXI).

(XII)

(XIII)

(XIV)

(XV)

(XVI)

(XVII)

(XVIII)

(XIX)

(XX)

(XXI)

São apresentadas as revisões bibliográficas sobre interações eletrônicas em compostos carbonílicos β -tia-substituidos e em vinil- e aril-tioéteres.

São descritas as sínteses de compostos (II)-(V), (VII) (XVI)-(XVIII), (XX) e (XXI) por nós efetuadas.

São apresentadas as constantes de basicidade de cetonas (I)-(XVII) e as medidas no ultravioleta de compostos (I-III) (XVI)-(XXI).

Os dados experimentais indicam que:

1 - Todos os compostos carbonílicos contendo enxofre apresentam basicidade menor em relação aos compostos correspondentes não sulfurados. Entretanto, a grandeza desta diminuição não é a mesma para todos os compostos estudados.

2 - As bandas $\eta \longrightarrow \pi^*$ e $\pi \longrightarrow \pi^*$ do espectro no ul

travioleta de 2-etiltio-2-ciclopentenona (XVII) sofrem deslocamentos batocrômicos em comparação com as ciclanonas saturadas e ciclopentenos, respectivamente. Entretanto, a banda $n_s \rightarrow \sigma^*$ é semelhante a de tioéteres e tióis.

É apresentada uma discussão dos resultados obtidos, na qual sugere-se que:

A diminuição da basicidade depende da posição da ligação C-S em relação ao grupo carbonila, sendo maior quando o ângulo de projeção ϕ se aproxima de 0 ou 180°.

A diminuição de basicidade é devida a interação no espaço e/ou através das ligações entre os pares de elétrons do enxofre e oxigênio carbonílico.

A pequena diminuição de basicidade observada em 2-etiltio-2-ciclopentenona de conformação plana é proveniente do cancelamento parcial do efeito da interação pelo efeito de campo que atua no sentido contrário.

Na 2-etiltio-2-ciclopentenona ocorre uma estabilização adicional, por delocalização eletrônica, do orbital π^* , quando os grupos SR e CO acham-se ligados conjuntamente à dupla ligação.

SUMMARY

The present thesis investigates the electronic interactions in some cyclic ketones, α -sulphur substituted by comparison with the corresponding sulphur-free compounds.

The compounds studied were: cyclopentanone (I), 2-mercaptocyclopentanone (II), 2-methylthiocyclopentanone (III), 2-ethylthiocyclopentanone (IV), 2-n-propylthiocyclopentanone (V), camphor (VI), 2-ethylcamphor (VII), 2-methylthiocamphor (VIII), cyclohexanone (IX), 2-methylcyclohexanone (X), 2-ethylthiocyclohexanone (XI), 2-hexanone (XII), ethylthioacetone (XIII), 3-thiacyclopentanone (XIV), 3-thiacyclohexanone (XV), 2-cyclopentenone (XVI), 2-ethylthio-2-cyclopentenone (XVII), 1-ethylthiocyclopentene (XVIII), cyclopentene (XIX), cyclopentane-thiol (XX) and ethylthiocyclopentane (XXI).

(I)

(II)

(III)

(IV)

(V)

(VI)

(VII)

(VIII)

(IX)

(X)

(XI)

(XII)

(XIII)

(XIV)

(XV)

(XVI)

(XVII)

(XVIII)

(XIX)

(XX)

(XXI)

The literature reports are presented on electronic interactions in the β -thia-substituted carbonyl compounds and in the vinyl- and aryl-thioethers.

The syntheses of the compounds (II)-(V), (VII), (XVI)-(XVIII), (XX) and (XXI) are described.

The basicity constants for ketones (I)-(XVII) and the ultraviolet spectra for compounds (I)-(III), (XVI)-(XXI) are reported.

The experimental results indicate that:

1 - All sulphur substituted carbonyl compounds show a decrease in basicity in comparison with the corresponding unsubstituted compounds. However, the extent of this decrease

is not the same for all compounds studied.

2 - The $n \rightarrow \pi^*$ and $\pi \rightarrow \pi^*$ absorption bands in the spectrum of the 2-ethylthio-2-cyclopentenone (XVII) undergo bathochromic shifts in comparison with the saturated cyclanones and cyclopentenones, respectively. However, the $n_s \rightarrow \sigma^*$ band is similar to those for thioethers and thiols.

The results suggest that:

The decrease of basicity depends on the position of C-S bond towards carbonyl group, being of maximum value when the projected angle ϕ approaches 0 or 180° .

The decrease of basicity is due to through-space and/or through bond interaction between the lone pairs on sulphur and oxygen atoms.

The decrease of basicity in the planar 2-ethylthio-2-cyclopentenone is partly cancelled by a field effect operating in the reversed direction.

In the 2-ethylthio-2-cyclopentenone a additional stabilization takes place, which is due to electronic delocalization of π^* when the SR and CO groups are bonded to the double bond.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Bergson, G. e Delin, A.L., Arkiv.Kemi, 1962, 18, 489.
2. Wladislaw, B., Viertler, H. e Demant, E.B., J.Chem.Soc.(B), 1971, 565.
3. Wladislaw, B., Rittner, R. e Viertler, H., J.Chem.Soc.(B), 1971, 1859.
4. Buzzi, B.T., Olivato, P.R., Rittner, R., Trufem, C., Viertler, H. e Wladislaw, B., J.C.S.Perkin II, 1975, 1294.
5. Olivato, P.R., Viertler, H., Wladislaw, B., Cole, K.C. e Sandorfy, C., Can.J.Chem., 1976, 54, 3026.
6. Cole, K.C., Sandorfy, C., Fabi, M.T., Olivato, P.R., Rittner, R., Trufem, C., Viertler, H. e Wladislaw, B., J.C.S. Perkin II, 1977, 2025.
7. Wladislaw, B., Viertler, H., Olivato, P.R., Calegão, I.C.C., Pardini, V.L. e Rittner, R., J.C.S. Perkin II; 1980, 453.
8. Allinger, J. e Allinger, N.L., Tetrahedron, 1958, 2, 64.
9. (a)-Viertler, H., "Tese de Livre Docência", Instituto de Química da Universidade de São Paulo, São Paulo, 1978, pag. 45.

(b) idem pag. 52 (c) idem pag. 59.

10. Fehnel, E.A. e Carmack, M., J.Am.Chem.Soc., 1949, 71, 84.
11. Herzschröh, R. e Borsdorf, R., J.Electroanal.Chem., 1969, 23, 55.
12. Snatzke, G. e Wolfram, B., Tetrahedron, 1972, 28, 655.
13. Hudec, J., J.C.S.Chem.Comm., 1970, 829.
14. Padwa, A. e Battisti, A., J.Am.Chem.Soc., 1972, 94, 521.
15. Cook, M.M. e Djerassi, C., J.Am.Chem.Soc., 1973, 95, 3678.
16. Wladislaw, B., Viertler, H., Andrade, F.A.C. e Demant, E.B., Int.J.Sulfur Chem., 1972, 2A, 161.
17. Wladislaw, B., Olivato, P.R. e Rittner, R., Rev.Latinoamer Quim., 1974, 5, 206.
18. Tabushi, I., Tamaru, Y. e Yoshida, Z., Bull.Chem.Soc.Japan, 1978, 51, 1178.
19. Olivato, P.R., Viertler, H., Wladislaw, B., Sauvageau, P. e Sandorfy, C., J.Chem.Phys., 1979, 70, 1677.
20. Trufem, C., "Tese de Doutorado", Instituto de Química da Universidade de São Paulo, São Paulo, 1976, pag. 95.
21. Mathur, R., Becker, E.D., Bradley, R.B. e Li, N.C., J.Phys. Chem., 1963, 67, 2190.

22. Wladislaw, B., Sandorfy, C., Lewis, J.W. e Calegão, I.C.C.,
resultados não publicados.
23. Olivato, P.R., resultado não publicado.
24. Levin, C.C., Hoffmann, R., Hehre, W.J. e Hudec, J., J.C.S.
Perkin II, 1973, 210.
25. Fehnel, E.A. e Carmack, M., J.Am.Chem.Soc., 1949, 71, 2889.
26. Bordwell, F.G. e Boutan, P.J., J.Am.Chem.Soc., 1956, 78,
854.
27. Beishline, R.R., J.Org.Chem., 1961, 26, 2533.
28. Boonstra, H.J. e Rinzema, L.C., Rec.Trav.chim., 1960, 79,
962.
29. Zwanenburg, B.G., Drenth, W. e Hekkert, G.L., Rec.Trav.
chim., 1962, 81, 313.
30. Baliah, V. e Uma, M., Tetrahedron, 1963, 19, 455.
31. Mangini, A., Pure Appl.Chem., 1963, 7, 103.
32. Degani, J., Mangini, A., Trombetti, A. e Zauli, C.,
Spectrochim.Acta, 1967, 23A, 1351.
33. Caserio, M.C., Pratt, R.E. e Holland, R.J., J.Am.Chem.
Soc., 1966, 88, 5747.

34. Procházka, M. e Palecek, M., Collect.Czech.Chem.Comm., 1967, 32, 3149.
35. Shatenshtein, A.I. e Gvozdeva, H.A., Tetrahedron, 1969, 25, 2749.
36. Ceccarelli, G. e Chiellini, E., Org.Magn.Reson., 1970, 2, 409.
37. Chuchani, G. e Frohlich, A., J.Chem.Soc.(B), 1971, 1417.
38. Bock, H. e Wagner, G., Tetrahedron Letters, 1971, 3713.
39. Katritzky, A.R., Pinzelli, R.F. e Topsom, R.D., Tetrahedron, 1972, 28, 3441.
40. Cutress, N.C., Grindley, T.B., Katritzky, A.R. e Topsom, R. D., J.C.S. Perkin II, 1974, 263.
41. Fueno, T., Kajimoto, O., Izawa, K. e Masago, M., Bull. Chem.Soc.Japan, 1973, 46, 1418.
42. Kajimoto, O., Kobayashi, M. e Fueno, T., Bull.Chem.Soc. Japan, 1973, 46, 1422.
43. Kajimoto, O., Kobayashi, M. e Fueno, T., Bull.Chem.Soc. Japan, 1973, 46, 1425.
44. Kajimoto, O., Kobayashi, M. e Fueno, T., Bull.Chem.Soc. Japan, 1973, 46, 2316.

56. Iriuchijima, S., Tanokuchi, K., Todokoro, K. e Tsuchihashi, G., Agr.Biol.Chem., 1976, 40, 1031.
57. Linstead, R.P. e Meade, E.M., J.Chem.Soc., 1934, 935.
58. Mathias, S. "Tese de Doutorado", Universidade de São Paulo, 1941, pag. 35.
59. Wanzlick, H., Gollmer, G. e Milz, H., Chem.Ber., 1955, 88, 69.
60. Brandsma, L., Rec.Trav.chim., 1970, 89, 593.
61. Agarwal, R.R. e Deshapande, S.S., J.Indian Chem.Soc., 1949, 26, 483.
62. Terent'ev, A.P., Panova, G.V., Kuplet-Skaya, N.B. e Shevchenko, V.P., J.Gen.Chem.USSR, 1972, 42, 1133.
63. Walker, H.M. e Lev, J., "Elementary Statistical Methods", Holt, Rinehart e Winston, N.Y., 1958, pag.221.
64. Davies, O.L., "Statistical Methods in Research and Production", Oliver and Boyd, London, 1961, pag.53.
65. Neu, R., Chem.Ber., 1939, 72B, 1505.
66. Truce, W.E. e Knospe, R., J.Am.Chem.Soc., 1955, 77, 5063.
67. Brown, H.C., Rathke, M.W., Kabalka, G.W. e Rōgic, M.M., J.Am.Chem.Soc., 1968, 90, 4166.

45. Sandorfy, C., Planckaert, A.A. e Doucet, J., J.Chem.Phys., 1974, 60, 4846.
46. Taylor, P.J. e Bedford, G.R., Org.Magn.Reson., 1977, 9, 49.
47. Taylor, P.J. e Smith, D., Spectrochim.Acta, 1976, 32A, 1503.
48. Bellamy, L.J. e Pace, R.J., Spectrochim.Acta, 1963, 19, 1831.
49. Chadwick, D., Frost, D.C. e Weiler, L., J.Am.Chem.Soc., 1971, 93, 4320.
50. Asinger, F., Thiel, M., Usbeck, H., Gröbe, K.H., Grundmann, H. e Tränkner, S., Annalen, 1960, 634, 144.
51. Gassman, P.G., Van Bergen, T.J., Gilbert, D.P. e Cue, B. W., Jr., J.Am.Chem.Soc., 1974, 96, 5495.
52. Mousseron, M., Jacquier, R. e Fontaine, A., Bull.Soc. chim.France, 1952, 767.
53. Godchot, M. e Taboury, F., Bull.Soc.chim.France, 1913, 545.
54. Mukaiyama, T., Adachi, T. e Kumamoto, T., Bull.Chem.Soc. Japan, 1971, 44, 3155.
55. Behforouz, M. e Kerwood, J.E., J.Org.Chem., 1969, 34, 51.

68. Hopkins, R.L. e Rall, H.T., Am.Chem.Soc.Div., Petrol.,
Chem. Peprints 2, nº 1, 231-40 (1957) (Chem.Abst.,
1960, 54, 24704g).
69. Aristarkova, L.N., Boldyrev, B.G. e Chernenko, T.A., J.
Org.Chem.USSR, 1970, 6, 2454.